



Escola d'Enginyeria de Telecomunicació i  
Aeroespacial de Castelldefels

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

# TREBALL FINAL DE GRAU

**TÍTOL DEL TFG:** Estudi 2D d'una bateria d'Hidrur Metàl·lic

**TITULACIÓ:** Grau en Enginyeria d'Aeroports

**AUTOR:** Anton Fargas Bidó

**DIRECTOR:** Àngel Cuadras Tomás

**DATA:** 26 de Juny de 2018



**Títol:** Estudi 2D d'una bateria d'Hidrur Metàl·lic

**Autor:** Anton Fargas Bidó

**Director:** Àngel Cuadras Tomás

**Data:** 26 de Juny de 2018

## **Resum**

En els darrers anys, l'ús de les bateries elèctriques s'ha normalitzat de tal manera que no ha fet més que créixer, ja que milloren la vida diària de les persones, facilitant-ne la mobilitat d'aquells elements que tenen components electrònics i que fan servir en el dia a dia, com són els rellotges, ordinadors portàtils, telèfons mòbils, etc. Més enllà de les facilitats que comporta la utilització de bateries, ja s'implementa l'ús de bateries en vehicles per tal de minimitzar el consum de combustibles fòssils, tant per automòbils com avions.

Malgrat la gran quantitat de bateries que hi ha presents en la nostra vida, s'ha treballat poc en l'estudi d'aquests elements.

Aquest projecte consisteix en un model termo-elèctric 2D d'una bateria de d'hidrur metàl·lic.

Mitjançant tècniques numèriques d'elements finits i l'eina de software Matlab<sup>®</sup>, s'analitza l'envelliment de la bateria aplicant les lleis de difusió de Fick.

Dels resultats simulats, s'analitza la mida de les partícules d'hidrur metàl·lic, el corrent generat, la capacitat de la bateria, la calor i la entropia generada.

Aquest anàlisi condueix a la conclusió que l'estudi de la entropia juntament amb el temps de descàrrega és un bon mètode per conèixer l'envelliment de la bateria a través dels cicles d'ús.



**Title:** Metal-Hydride battery 2D study

**Author:** Anton Fargas Bidó

**Advisers:** Àngel Cuadras Tomás

**Date:** June, 26yh 2018

## Overview

Over the past years, the use of electric batteries has been so normalized that it has not stopped growing due to the improvement of our daily lifestyle such like facilitating the mobility of those electronic elements that are used every day, which are watches, computers, mobile phones, and other ones. Beyond the facilities provided by the use of batteries, we are already implementing them in vehicles (cars and aircrafts) in order to minimize the consumption of fossil fuels.

Despite the large number of batteries present in our lives, this field has not been studied very much.

This project consists of a 2D thermoelectric model of a metal-hydride battery.

The aging of the battery is analyzed by using Fick's diffusion laws and numerical finite element techniques in Matlab® software tool.

From the simulated results, the size of the metal-hydride particles, the current, the capacity of the battery, the heat and the generated entropy are analyzed.

This analysis leads to the conclusion that the study of the entropy plus the discharge time is a good method to know the aging of the battery through the cycles of use.



# ÍNDEX GENERAL

<b>INTRODUCCIÓ .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTOL 1. CONCEPTES BÀSICS .....</b>	<b>2</b>
<b>1.1 Fonaments electroquímics .....</b>	<b>2</b>
1.1.1 Reaccions d'oxidació i reducció .....	2
1.1.2 Cel·les electroquímiques .....	2
1.1.3 Bateria d'estat sòlid .....	3
1.1.4 La bateria de Níquel-Hidrur Metàl·lic.....	5
1.1.5 Capacitat d'una bateria i envelliment .....	6
1.1.6 Coulombimetria .....	7
1.1.6.1 Coulombimetria potencioestàtica .....	7
1.1.6.2 Coulombimetria amperostàtica .....	8
<b>1.2 El principi d'entropia i desigualtat de Clausius .....</b>	<b>8</b>
<b>1.3 Entropia molar estàndard i entropia de reacció.....</b>	<b>9</b>
<b>1.4 Marc del projecte .....</b>	<b>10</b>
<b>CAPÍTOL 2. MODEL I FÓRMULES.....</b>	<b>12</b>
<b>2.1 Model 2D d'una bateria Níquel-Hidrur Metàl·lic .....</b>	<b>12</b>
2.1.1 Reacció controlada per difusió .....	16
<b>2.2 Formulació i equacions del model .....</b>	<b>16</b>
2.2.1 Difusió i discretització del model .....	16
2.2.1.1 Condicions inicials i de frontera .....	18
2.2.1.2 Aproximació numèrica .....	19
2.2.2 Altres càlculs.....	22
2.2.2.1 Càlcul d'entropia per efecte Joule .....	23
2.2.2.2 Càlcul d'entropia per reacció.....	23
2.2.3 Paràmetres .....	25
<b>CAPÍTOL 3. EL PROGRAMA.....</b>	<b>26</b>
<b>3.1 Matlab® : Informació general i funcions del programa simulador.....</b>	<b>26</b>
3.1.1 Programa Principal: <i>Main</i> .....	26
3.1.2 Funció <i>particules</i> .....	27
3.1.3 Funció <i>particules2</i> .....	27
3.1.4 Funció <i>intensitats</i> .....	28
3.1.5 Funcions <i>potencies</i> i <i>efectejoule</i> .....	28
3.1.6 Funció <i>entropia</i> .....	29
<b>CAPÍTOL 4. RESULTATS .....</b>	<b>30</b>
<b>4.1 Simulacions realitzades.....</b>	<b>30</b>

<b>4.2 Estructura interna de l'ànode.....</b>	<b>31</b>
<b>4.3 Resposta temporal de l'ànode .....</b>	<b>33</b>
4.3.1 Intensitat .....	33
4.3.2 Calor dissipada.....	35
4.3.3 Entropia generada .....	36
4.3.3.1 Entropia generada per l'Efecte Joule .....	36
4.4.3.2 Entropia generada per reacció.....	37
<b>4.4 Regressió dels resultats.....</b>	<b>39</b>
 <b>CAPÍTOL 5. DISCUSSIÓ DELS RESULTATS .....</b>	 <b>43</b>
5.1 Model d'envelliment .....	44
 <b>CAPÍTOL 6. CONCLUSIONS I TREBALLS FUTURS.....</b>	 <b>50</b>
 <b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	 <b>52</b>
 <b>ANNEXOS.....</b>	 <b>1</b>
 <b>ANNEX A. CODI DEL PROGRAMA.....</b>	 <b>1</b>
A.1. Main Program .....	1
A.2. Function. Particules .....	1
A.3. Function. Ponbolas .....	1
A.4. Function. Circle.....	1
A.5. Function. Particules2 .....	1
A.6. Function. Intensitats.....	1
A.7. Function. Difussió definitiva.....	1
A.8. Function. Potències.....	1
A.9. Function. Resistències.....	1
A.10. Function. Efecte joule .....	1
A.11. Function. Entropia .....	1
 <b>ANNEX B. TAULA DE VALORS DE LES SIMULACIONS .....</b>	 <b>1</b>





# ÍNDIX DE FIGURES

Figura 1.1: Esquema d'una cel·la electroquímica .....	3
Figura 1.2: Comparació d'una bateria convencional amb una d'estat sòlid .....	3
Figura 1.3: Esquema del moviment del corrent en una cel·la de bateria d'estat sòlid .....	4
Figura 1.4: Diagrama d'una cel·la de Níquel/Hidrur Metàl·lic .....	5
Figura 1.5: Gràfica on es mostra la pèrdua de la capacitat a través del nombre de cicles .....	6
Figura 1.6: Gràfica de la intensitat respecte el temps en un anàlisi de coulombimetria potencioestàtica. El corrent mesurat és la línia vermella, mentre que en l'àrea integrada de color blau és la càrrega total .....	7
Figura 1.7: Gràfica de la intensitat respecte el temps en un anàlisi de coulombimetria amperostàtica. El corrent mesurat és la línia vermella, mentre que en l'àrea integrada de color blau és la càrrega total .....	8
Figura 2.1: Model de bateria Ni-MH en repòs (B.K.Paxton) .....	12
Figura 2.2: Modelització de l'ànode format per partícules circulars d'MH .....	14
Figura 2.3: Emmagatzematge d'àtoms d'hidrogen dins de l'estructura d'un Hidrur Metàl·lic .....	14
Figura 2.4: Model de difusió, resistència del sistema (zona en blanc) i flux d'electrons (fletxes vermelles).....	15
Figura 2.5: Esquema d'una malla circular (a la esquerra) i una malla quadrada (a la dreta) .....	17
Figura 2.6: Exemple visual d'una malla en forma quadrada.....	18
Figura 2.7: Validació de les condicions inicials i de frontera de concentració d'hidrogen, generat amb Matlab.....	19
Figura 2.8: Validació del mètode Dirichlet passat un cert temps .....	21
Figura 2.9: Estudi de la difusió d'una partícula d'MH en el sistema .....	21

Figura 3.1: Distribució de les partícules d'MH en l'ànode per una distribució gaussiana de desviació típica 30 i valor mitjà de 100µm.....	27
Figura 4.1: Estructura interna de l'ànode per un tamany de partícula mitjà de 100µm de diàmetre .....	31
Figura 4.2: Estructura interna de l'ànode per un tamany de partícula mitjà de 200µm de diàmetre. ....	32
Figura 4.3: Estructura interna de l'ànode per un tamany de partícula mitjà de 300µm .....	32
Figura 4.4: Model de corba intensitat-temps d'un cas qualsevol .....	33
Figura 4.5: Caiguda d'intensitat en diferents casos d'estudi .....	34
Figura 4.6: Model de corba de Calor dissipada per efecte Joule respecte el temps .....	35
Figura 4.7: Calor dissipada per efecte Joule en diferents casos d'estudi .....	35
Figura 4.8: Model de corba d'Entropia generada per efecte Joule respecte el temps .....	36
Figura 4.9: Entropia generada per efecte Joule en diferents casos d'estudi ....	37
Figura 4.10: Model de corba d'Entropia generada per reacció respecte el temps .....	37
Figura 4.11: Entropia generada per reacció en diferents casos d'estudi .....	37
Figura 4.12: Tendència de la capacitat de la cel·la electroquímica respecte el tamany mitjà de les partícules d'MH.....	39
Figura 4.13: Tendència de la Intensitat màxima de la cel·la electroquímica respecte el tamany mitjà de les partícules d'MH .....	39
Figura 4.14: Corba de tendència en la relació entre capacitat i intensitat màxima .....	40
Figura 4.15: Tendència de la calor dissipada respecte el tamany mitjà de les partícules d'MH .....	40
Figura 4.16: Tendència de la entropia generada per efecte Joule respecte el tamany mitjà de les partícules d'MH.....	41
Figura 4.17: Tendència entre el temps de descàrrega i el tamany mitjà de les partícules d'MH .....	42

Figura 5.1: Expressió matemàtica de la Figura 4.12 .....	45
Figura 5.2: Relació entre mida de partícules MH amb la pèrdua percentual de la capacitat.....	45
Figura 5.3: Model plantejat de pèrdua de capacitat respecte el nombre de cicles .....	46
Figura 5.4: Model d'envelliment hipotètic que relaciona Mida partícules MH amb Cicles, suposant una pèrdua lineal de la capacitat per cicle .....	47
Figura 5.5: Model plantejat de pèrdua de capacitat respecte el nombre de cicles amb escala logarítmica .....	48
Figura 5.6: Model d'envelliment que relaciona el temps de descàrrega amb el nombre de cicles .....	48



## ÍNDIX DE TAULES

<b>Taula 2.1.</b> Taula d'entropies naturals .....	24
<b>Taula 2.2.</b> Paràmetres utilitzats.....	25
<b>Taula 2.3.</b> Correlacions .....	25
<b>Taula 4.1.</b> Paràmetres secundaris de la simulació.....	30
<b>Taula 5.1.</b> Quantitat de capacitat (%) a través del nombre de cicles .....	46



## INTRODUCCIÓ

Una bateria elèctrica és un sistema d'emmagatzematge d'energia elèctrica, que s'obté gràcies a una sèrie de reaccions químiques que es produeixen al seu interior. Les bateries es poden separar en dos grups: recarregables o no recarregables. Les bateries recarregables són possiblement el grup de major interès actualment, degut a que els aparells mòbils i vehicles presenten aquest tipus de bateries.

Una bateria, a mesura que es va fent servir, presenta una pèrdua en quant a les seves prestacions i és que internament, per cada cicle de càrrega i descàrrega, es produeixen danys interns irreparables. En altres paraules, la bateria es degrada/deteriora a través del seu ús i això afecta al seu rendiment. Un possible mètode per estudiar aquest fenomen de degradació podria ser l'estudi d'entropia produïda pel sistema i així poder estudiar aquestes irreversibilitats, generades durant el seu funcionament.

Aquest treball consisteix en un model matemàtic d'una bateria bidimensional d'hidrur metàl·lic i una avaluació del seu envelliment a través de l'entropia, la intensitat que circula, la potència i calor dissipada; tots aquests factors estaran lligats a la porositat de la bateria o degradació. Un dels objectius és seguir la línia de treball dels estudis realitzats per Pol Miró Jané, en el seu treball de fi de grau [1], i l'estudi en les bateries d'hidrurs metàl·lics per part de Blaine Kermit Paxton, de la universitat de Califòrnia [2].

Tot i que les bateries de ions de liti ofereixen millors característiques que les d'hidrur metàl·lic, aquestes últimes també presenten un gran repte en quant a modelització. Els hidrurs metàl·lics, com  $\text{La}_1\text{Ni}_5\text{H}_6$ , són compostos que s'utilitzen com a elèctrodes, proporcionen una alternativa menys nociva per el medioambient que elèctrodes de cadmi, en bateries de níquel/cadmi, un tipus de bateria recarregable molt utilitzada en els darrers anys.

El funcionament d'una bateria està regit per les lleis termodinàmiques i de difusió, en altres paraules, que el seu funcionament es pot expressar en un sistema d'equacions diferencials que s'ha de resoldre [3].

Finalment, l'objectiu principal és marcar una línia en la metodologia per tal de diagnosticar l'envelliment de les bateries. Per aquest motiu és fonamental saber la manera en que es deterioren les bateries i així poder realitzar aproximacions realistes del temps de vida que els queda.



# CAPÍTOL 1. CONCEPTES BÀSICS

## 1.1 Fonaments electroquímics

L'electroquímica és la branca de la física i la química que estudia els efectes dels fenòmens electromagnètics sobre la matèria i la conversió d'aquesta matèria en energia elèctrica. Les reaccions elèctriques es produeixen en una interfície que ja pot ser metàl·lica o semiconductora, que s'anomena elèctrode, mentre que el medi que permet el transport de les molècules d'un lloc a un altre és un conductor iònic, anomenat electròlit, que pot ser una dissolució o fins i tot un sòlid, com es veurà més endavant.

### 1.1.1 Reaccions d'oxidació i reducció

Les reaccions d'oxidació i reducció són reaccions de transferència d'electrons. Aquesta transferència es produeix entre dos elements químics, un que serà l'oxidant, que absorbeix electrons sent d'aquesta manera reduït, i l'altre, el reductor, que allibera electrons per tal d'augmentar el seu estat d'oxidació [4]. L'energia alliberada en aquestes reaccions es converteix en forma d'energia elèctrica.

Les reaccions electroquímiques es poden equilibrar de tal manera que la reacció global es simplifica en dos semireaccions (oxidació i reducció) juntament amb l'aplicació dels següents elements en les fórmules:  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$  i electrons.

### 1.1.2 Cel·les electroquímiques

La cel·la electroquímica o bateria elèctrica és el dispositiu que utilitza les reaccions d'oxidació-reducció per tal de produir electricitat.

Les cel·les electroquímiques tenen quatre elements principals: l'ànode i el càtode, que són els elèctrodes negatiu i positiu respectivament, el separador, que permet el traspàs d'ions, i l'electròlit. Els elèctrodes es submergeixen en l'electròlit, que ja pot ser líquid o bé sòlid. Quan els elèctrodes reaccionen amb l'electròlit, en l'ànode, es produeixen electrons (oxidació), i en el càtode, aquests electrons s'absorbeixen (reducció).

L'electròlit pot ser un medi àcid o alcalí. Sense la necessitat d'entrar en detalls, el separador, present entre el càtode i ànode, permet el flux dels ions generats durant les reaccions dels substrats dels elèctrodes.

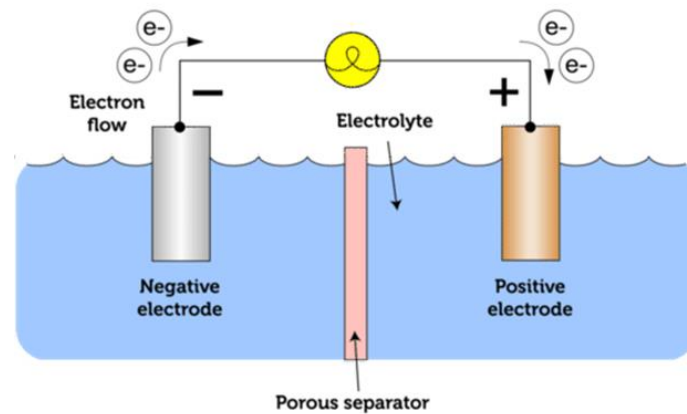


Figura 1.1: Esquema d'una cel·la electroquímica [5]

### 1.1.3 Bateria d'estat sòlid

La bateria d'estat sòlid és un tipus de bateria que fa molt pocs anys que s'ha començat a investigar i desenvolupar. La seva principal característica és que no té elements líquids, com passa amb les bateries de Liti [2]; així doncs, el càtode i l'ànode metàl·lics es barregen amb l'electròlit i formen una massa sòlida.

El principi de funcionament és exactament idèntic al de les bateries convencionals, amb la diferència de l'estat dels elèctrodes, que són un sol amb l'electròlit.

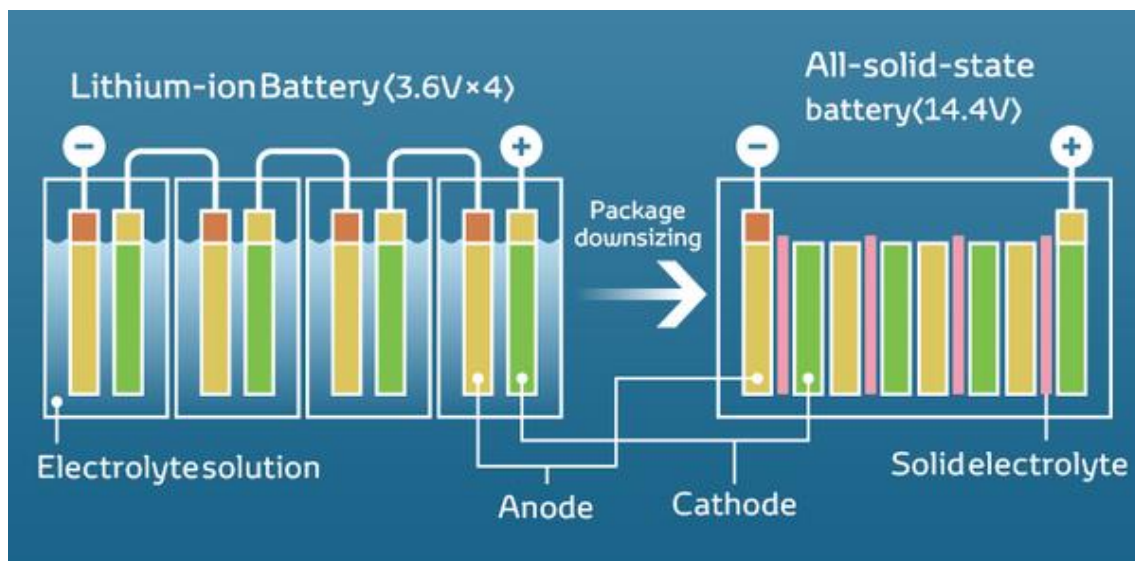


Figura 1.2: Comparació d'una bateria convencional amb una d'estat sòlid [6]

Un altre element present en una bateria d'estat sòlid són els col·lectors de corrent (de color rosa en la Figura 1.2). La seva funció és captar o distribuir els electrons produïts per les reaccions químiques en els elèctrodes. La direcció per la qual es mouen dins de l'elèctrode és perpendicular respecte la placa col·lectora (Figura 1.3) .

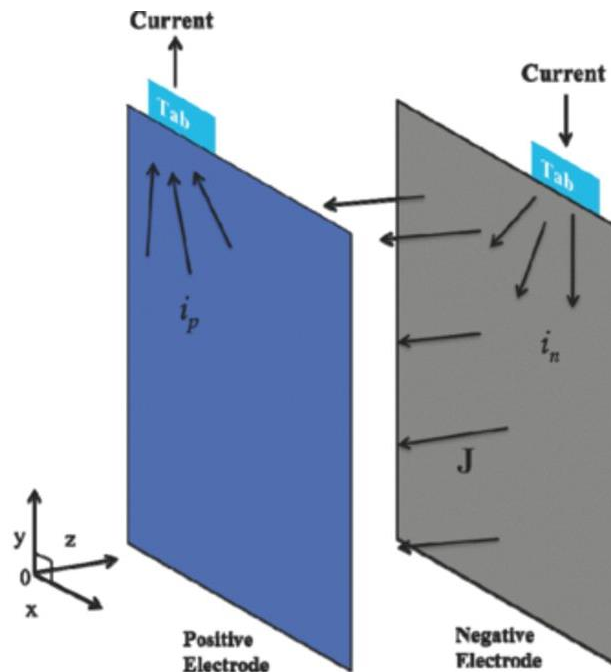


Figura 1.3: Esquema del moviment del corrent en una cel·la de bateria d'estat sòlid [7]

La creació d'aquest nou tipus de bateries suposa un gran avanç tecnològic i presenten els següents avantatges respecte les bateries convencionals [8]:

- Major densitat energètica
- No són inflamables
- Més segures i necessiten menys elements de seguretat que les convencionals
- Permeten la recàrrega ràpida
- Major cicle de vida

Tot i això, presenten també una sèrie d'inconvenients, que són els següents:

- Alts costos de fabricació i producció
- Presenten poc rendiment a temperatures baixes
- Presenten més fragilitat que les bateries líquides, perquè són tot un bloc sòlid i toleren menys la fatiga mecànica.

Malgrat els possibles inconvenients, el recull d'aquest ventall d'avantatges fa que aquestes bateries siguin un bon candidat per fer-les servir en un futur proper en els vehicles elèctrics.

### 1.1.4 La bateria de Níquel-Hidrur Metàl·lic

Davant de la necessitat de crear piles recarregables que fossin més respectuoses amb el medi ambient, van sorgir les bateries de Níquel-Hidrur Metàl·lic (Ni-MH), que es van crear per substituir les piles de Níquel/Cadmi, altament contaminants amb el medi ambient.

Les piles de Ni-MH són un tipus de bateries d'estat sòlid en que l'elèctrode negatiu (ànode) conté un aliatge que té la gran capacitat d'emmagatzemar àtoms d'hidrogen entre les seves vacants. Aquests àtoms d'hidrogen difonen cap a l'exterior i reaccionen amb l'electròlit, produint-se així la reacció d'oxidació. L'elèctrode positiu, per altra banda, és un òxid del Níquel, que reacciona amb la unió de les molècules d'aigua i els electrons. Finalment, el separador és un polímer saturat amb hidròxid de potassi (KOH), que permetrà el pas dels anions produïts en les reaccions d'un costat a l'altre.

Els elèctrodes són porosos o es diuen que tenen porositat, ja que els substrats formen petits cúmuls de matèria dins del mar electrolític (Figura 1.4). Aquesta porositat representa que té certs efectes que es veuran més endavant.

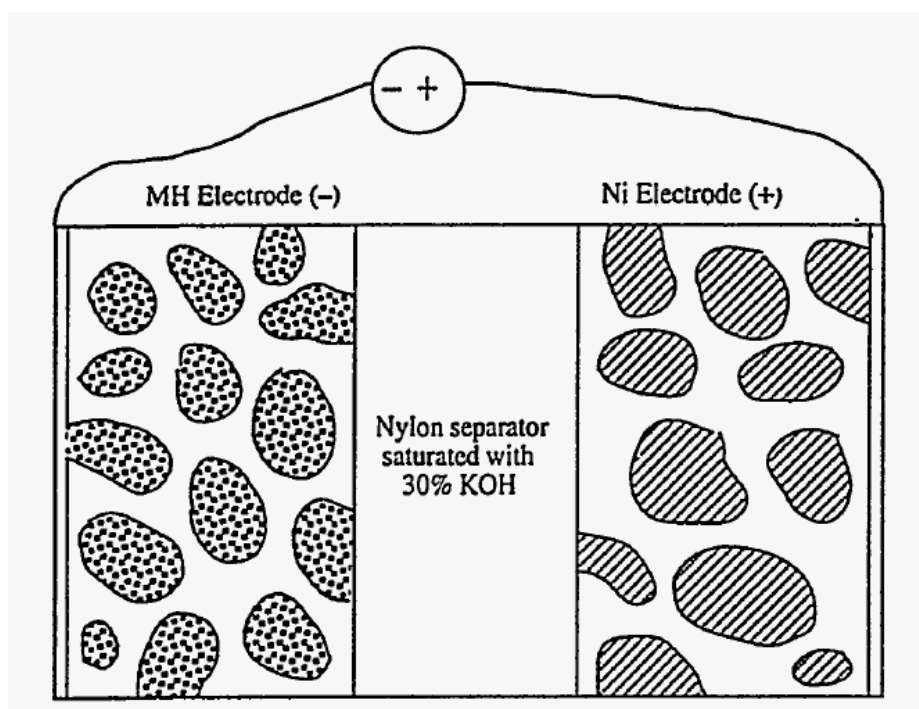
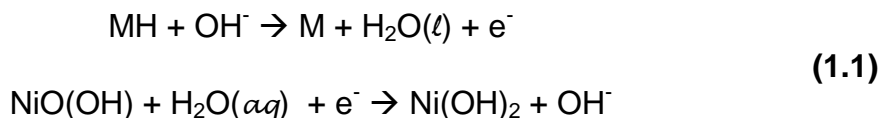


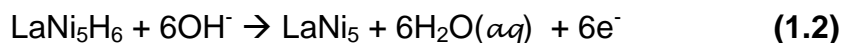
Figura 1.4: Diagrama d'una cel·la de Níquel/Hidrur Metàl·lic [2]

D'hidrurs metàl·lics en podem trobar de varies maneres. Les formes més utilitzades són  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , entre altres [9].

Les equacions de les reaccions que es produeixen en l'ànode i el càtode durant la descàrrega són les formulades a continuació:



Si apliquem la fórmula amb un dels hidrurs metàl·lics, com pot ser el  $\text{LaNi}_5$ , s'obté en l'ànode la següent fórmula:



### 1.1.5 Capacitat d'una bateria i envelliment

La capacitat d'una bateria és la quantitat de càrrega elèctrica màxima que pot emmagatzemar una bateria i pot alliberar-se posteriorment en forma d'energia elèctrica, connectant els seus borns. La seva unitat és l'Amper·hora (Ah), que equival a 3600 Coulombs, i en bateries de baixa capacitat de càrrega, la seva unitat més utilitzada és el mil·liampers·hora (mAh) [10].

Una capacitat de càrrega d'1 Ah significa que la bateria pot subministrar de mitjana una intensitat d'1 A durant 1 hora abans que s'esgoti. Entre una bateria o pila de 1200 mAh i una altra de 2400 mAh, la segona durarà molt més temps ja que té més càrrega elèctrica emmagatzemada [10].

Amb el pas del temps, la bateria es veu afectada per l'envelliment i aquesta capacitat subministrada es veu reduïda i ja no dura el mateix que al principi. Aquest efecte té relació directa amb el número de cicles de càrrega i descàrrega que ha sigut sotmesa la bateria.

La següent imatge (Figura 1.5), per exemple, mostra un perfil de descàrrega estàndard d'envelliment d'una bateria de liti.

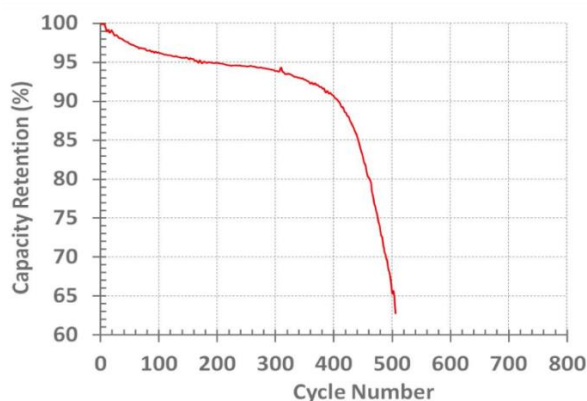


Figura 1.5: Perfil de pèrdua de la capacitat a través del nombre de cicles d'una bateria de liti [11]

### 1.1.6 Coulombimetria

La Coulombimetria és el nom que es dóna a una sèrie de tècniques en la química analítica que determina la quantitat de matèria que es transforma en una reacció d'electròlisi mitjançant la quantitat d'electricitat (en Coulombs) consumida o produïda [12].

Existeixen dos categories bàsiques en les tècniques de la coulombimetria, que són la coulombimetria potencioestàtica i la coulombimetria amperostàtica.

#### 1.1.6.1 Coulombimetria potencioestàtica

La Coulombimetria potencioestàtica és una tècnica coneguda com “bulk electrolisis”. L'elèctrode de l'estudi es manté a un potencial constant i es calcula la corrent que flueix a través del circuit. Aquest potencial constant s'ha de mantenir durant un temps suficientment llarg per tal d'oxidar o reduir completament tot el substrat. Com que el substrat es consumeix, la corrent que inicialment té uns valors elevats, també disminueix aproximant-se a zero a mesura que les reaccions es van completant (Figura 1.6). La massa de la mostra, la massa molecular, el número d'electrons en la reacció de l'elèctrode i el número d'electrons que passen en el circuit durant l'experiment, tots ells compleixen i estan relacionats amb les lleis de Faraday [12].

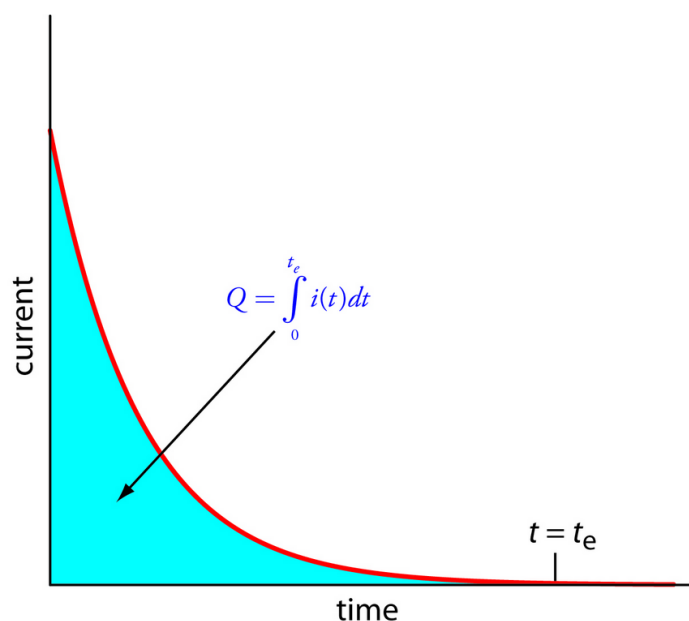


Figura 1.6: Gràfica de la intensitat respecte el temps en un anàlisi de coulombimetria potencioestàtica. El corrent mesurat és la línia vermella, mentre que en l'àrea integrada de color blau és la càrrega total [13]

### 1.1.6.2 Coulombimetria amperostàtica

La Coulombimetria amperostàtica és l'altra tècnica que consisteix en mantenir de manera constant el corrent. Aquesta tècnica presenta una sèrie d'avantatges respecte la coulombimetria potenciostàtica. En primer lloc, el temps d'anàlisi es redueix enormement, aproximadament de 10 minuts, quan en el cas anterior la prova pot durar més d'una hora. En segon lloc, el càlcul de la càrrega total és molt més senzill ja que no cal integrar, simplement és el producte de la intensitat per el temps de l'experiment (Figura 1.7) [13].

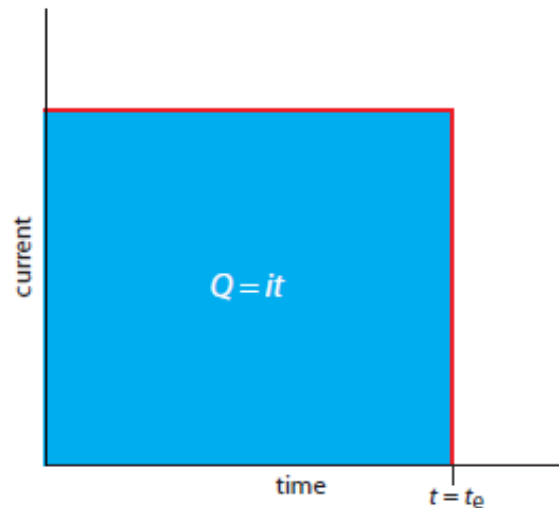


Figura 1.7: Gràfica de la intensitat respecte el temps en un anàlisi de coulombimetria amperostàtica. El corrent mesurat és la línia vermella, mentre que en l'àrea integrada de color blau és la càrrega total [13]

## 1.2 El principi d'entropia i desigualtat de Clausius

Segons el segon principi de la termodinàmica o segona llei de la termodinàmica, s'estipula que no existeixen processos físics irreversibles, especialment durant els intercanvis de calor.

Aquest principi es va enunciar per primer cop per Sadi Carnot l'any 1824 i s'ha anat formulant successivament per Clapeyron (1834), Clausius (1850), lord Kelvin i Ludwig Boltzmann (1873) i finalment, Max Plank, al llarg del segle XIX fins l'actualitat [14]. Aquest segon principi introdueix l'existència d'un estat anomenat Entropia (S).

S'entén per entropia com un tipus de magnitud física que calcula aquella energia d'un objecte o element determinat i que no és útil per realitzar un treball o esforç, en altres paraules, és l'energia que no s'aprofita en un procés termodinàmic que podria ser útil per realitzar un procés.

El físic alemany va formular una funció per determinar l'entropia. Aquesta funció té la següent expressió:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad [\text{J/K}] \quad (1.3)$$

S'ha de tenir en compte que la calor no és una funció d'estat, per aquest motiu s'utilitza  $\delta Q$  i no  $dQ$ .

El canvi d'entropia d'un sistema durant un procés reversible es pot determinar integrant la equació 1.3 entre els estats inicial i final:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad [\text{J/K}] \quad (1.4)$$

Ja que cap procés real és reversible, es pot concloure que alguna entropia es generarà durant el procés. Com més gran sigui la entropia, més irreversible es tornarà el procés i, per tant, menor serà el rendiment del sistema.

Quan el sistema es converteix en irreversible, la equació de Clausius es converteix en una inequació:

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad [\text{J/K}] \quad (1.5)$$

No obstant, si es suma un terme positiu a l'altra banda de la inequació, aquesta es converteix de nou en una igualtat. Aquest nou terme  $\sigma_p$ , sempre positiu, es denomina producció d'entropia [15].

$$S_2 - S_1 = \sigma_p + \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad [\text{J/K}] \quad (1.6)$$

### 1.3 Entropia molar estàndard i entropia de reacció

La entropia molar estàndard d'una substància, representada amb el símbol  $S^0$  és la entropia d'un mol d'aquesta en condicions estàndard (1 atm de pressió i a temperatura ambient). Les seves unitats són  $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ . Aquesta magnitud, com que es tracta d'entropia per mol de substància, és una magnitud intensiva o, en altres paraules, que no depèn de la quantitat de la substància [16].

Ja que la entropia pren un valor nul en el zero absolut de temperatura, es pot assignar un valor determinat de l'entropia a qualsevol material, que serà sempre positiu per sobre els 0°K [16].



El canvi d'entropia en una reacció química, com que es tracta d'una funció d'estat, es calcula de la següent manera: la suma de les entropies dels productes menys la suma de les entropies dels reactants. En la expressió que es mostra a continuació, els termes  $n$  i  $m$  signifiquen que els coeficients de cada component de la reacció també s'han de tenir en compte [17].

$$\Delta S^0 = \sum_n nS^0(\text{productes}) - \sum_m mS^0(\text{reactants}) \quad [\text{J/mol K}] \quad (1.7)$$

Els valors d'entropia molar estàndard utilitzats en aquest estudi estan més endavant, a l'apartat 2.2.2.2.

## 1.4 Marc del projecte

En aquest projecte s'intenta demostrar per mitjà d'una simulació que l'entropia i altres factors poden ser uns bons indicadors del desgast en les bateries d'hidrurs metàl·lics. En funció de la porositat o en altres paraules, el tamany de les partícules dins dels elèctrodes, s'intentarà analitzar quins fenòmens passen i buscar algun tipus de regressió en els resultats.

Com a punt de partida del treball, s'agafa l'estudi presentat pel professor Blaine Kermit Paxton, de la universitat de Califòrnia sobre l'estudi de bateries d'hidrurs metàl·lics de l'any 1995. En el seu estudi proposa una modelització de la simulació 2D en les bateries d'hidrurs metàl·lics. Per tal de realitzar un estudi bidimensional, proposa una sèrie de bases a seguir [2]:

- Considerar que el material metàl·lic dels elèctrodes formen petits cúmuls o partícules, i que estan entre un mar electrolític.
- Simplificar aquests cúmuls en forma de cercles.
- Deixar d'enfocar el problema químic com un problema d'equacions diferencials en la complicada mecànica de la electroquímica.
- Enfocar el problema com un estudi de la difusió en els elèctrodes i deixar de banda el càlcul del potencial elèctric.
- Considerant que els electrons es mouen cap a una sola direcció: perpendicularment cap al col·lector de corrent.

Els objectius i passos a seguir en aquest projecte estan pautats en la següent llista:

- Enfocar el treball i la simulació en un estudi de la descàrrega d'una bateria mitjançant un enfocament de coulombimetria.
- Reduir la zona d'estudi a l'estudi implícit de l'ànode (per les raons que s'exposaran més endavant a l'apartat 2.1).
- Determinar un percentatge constant d'MH en l'estudi de l'ànode que es mantindrà constant en totes les simulacions.

- Realitzar una sèrie de distribucions normals aleatòries del tamany de les partícules d'MH i que sempre mantinguin el percentatge d'MH imposat al principi.
- Aplicar en les partícules una concentració arbitrària d'Hidrogen. La gràcia és que les partícules d'MH més grans tindran més quantitat d'hidrogen que les més petites, però totes tindran la mateixa concentració molar d'Hidrogen en MH.
- Analitzar els fenòmens de descàrrega, capacitat de la bateria, efecte Joule, generació d'entropia per efecte joule i per reacció.
- Analitzar el comportament de tots els fenòmens quan es modifica el tamany d'estudi de les partícules.
- Trobar relacions i tendències dels paràmetres analitzats en funció del tamany d'estudi de les partícules.
- Concloure quin és el millor mètode per analitzar l'envelliment d'una bateria d'Hidrur metàl·lic.

## CAPÍTOL 2. MODEL I FÓRMULES

En aquest capítol es formula el model 2D de la bateria d'hidrur metàl·lic. Es definiran les suposicions, simplificacions, equacions del model, paràmetres i procediments de resolució.

Per tal de fer més intel·ligible aquest apartat, es seguirà remarcant i aprofundint la teoria introduïda fins ara.

### 2.1 Model 2D d'una bateria Níquel-Hidrur Metàl·lic

L'estudi de bateria consisteix en analitzar l'elèctrode negatiu (ànode) durant la descàrrega, que és el que ens defineix els fenòmens en la descàrrega.

Primer que tot es presenta de nou el model 2D de Paxton, introduït ja en l'apartat 1.1.4.

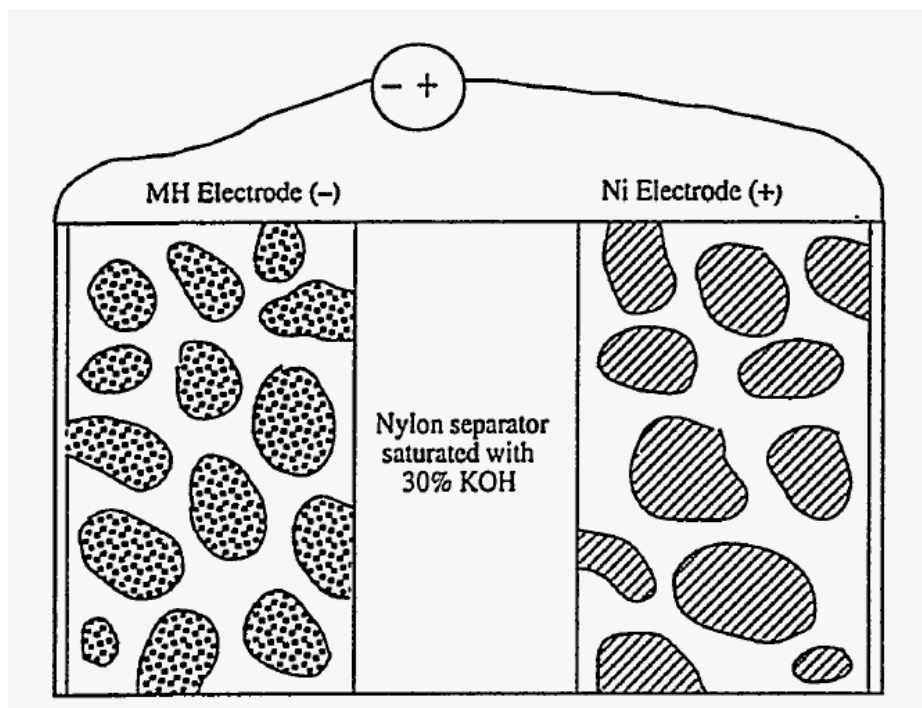


Figura 2.1: Model de bateria Ni-MH en repòs (B.K.Paxton)

En el model proposat existeix una càrrega elèctrica en l'elèctrode negatiu i una altra en l'elèctrode positiu. El fet de l'existència d'aquesta diferència de potencial fa que les partícules comencin a difondre i a reaccionar amb l'electròlit. L'expressió és la següent:

$$\Delta E = E_{\text{càtode}} + E_{\text{ànode}} \quad [V] \quad (2.1)$$

Aquesta diferència de potencial segueix la equació de Nernst, que s'expressa:

$$\Delta E = E_0 + \frac{R T}{n F} \ln Q \quad [\text{V}] \quad (2.1)$$

On tenim que:

- $\Delta E$  és el potencial corregit de l'elèctrode
- $E_0$  és el potencial en condicions estàndard (es segueix una taula segons quin tipus de reacció és)
- $R$  és la constant dels gasos
- $T$  és la temperatura absoluta en la escala Kelvin
- $n$  és la quantitat de mols d'electrons que participen en la reacció
- $F$  és la constant de Faraday (aproximadament 96500 C/mol)
- $Q$  és el quocient de reacció corresponent

Així, doncs, en una reacció  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , l'expressió de  $Q$  és la següent.

$$Q = \frac{|C|^c |D|^d}{|A|^a |B|^b} \quad (2.2)$$

On  $|A|$ ,  $|B|$ ,  $|C|$  i  $|D|$  són les concentracions molars de cada material.

Aquests càlculs són molt freqüents de trobar en estudis d'electroquímica en 1D, però aquest treball és de 2D.

Fent referència de nou a l'apartat 1.4, on es parla del model proposat per B.K.Paxton, s'exposa que s'ha d'enfocar de manera totalment diferent el problema quan es tracta d'un model 2D. En primer lloc, parla de que no s'ha d'estudiar la càrrega en els dos costats per conèixer el potencial i, en segon lloc, que s'ha d'enfocar l'estudi en la difusió dels materials per conèixer la intensitat; és el que ell anomena en el seu treball com un pseudo-estudi 2D. Si s'enfoca el problema des d'un estudi de difusió, no és necessària la diferència de potencial entre el càtode i l'ànode. [2].

Així doncs l'equació 2.2 serà de poca ajuda. Simplement justifica el motiu pel qual les partícules d'MH difonen: existeix difusió per l'existència de potencial.

Si s'enfoca el model amb un estudi de Coulombimetria potencioestàtica (considerant que el potencial és constant i no varia) es simplifica l'estudi de la bateria en gran part, ja que el coeficient de difusió serà constant en el temps, i en els estudis realitzats fins l'actualitat, es considera el coeficient de difusió com un paràmetre constant. Aquí tenim la primera simplificació.

La segona simplificació del model és el que proposa B.K.Paxton, que és considerar les partícules reactants de forma circular, de tal manera que es pot fer l'estudi de difusió d'una partícula perfectament definida i sense irregularitats (Figura 2.2).

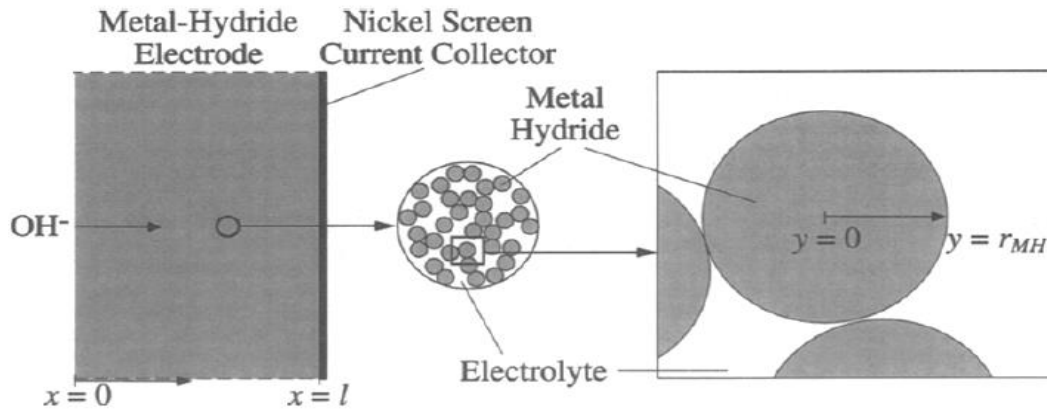


Figura 2.2: Modelització de l'ànode format per partícules circulars d'MH [18]

L'hidru metà·lic és una aliatge que és capaç d'emmagatzemar àtoms d'hidrogen dins de la seva estructura (Figura 2.3), que difonen cap a l'exterior.

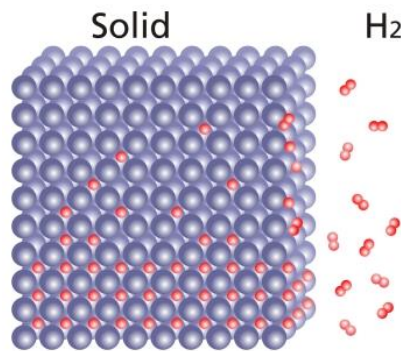


Figura 2.3: Emmagatzematge d'àtoms d'hidrogen dins de l'estructura d'un Hidru Metà·lic [19]

Aquests àtoms que difonen cap a l'exterior per una estructura circular. Aquesta difusió segueix la segona llei de Fick:

$$\frac{\delta C_A}{\delta t} = D_{AB} \left[ \frac{\delta^2 C_A}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 C_A}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 C_A}{\delta z^2} \right] \quad (2.3)$$

On  $C_A$  és la concentració molar dels àtoms i la difusió pot tenir lloc en els eixos  $x$ ,  $y$  o  $z$ . Un cop aquests àtoms surten a l'exterior es produeix la reacció química. Els àtoms d'H reaccionen amb el mar electrolític, que està format per  $\text{OH}^-$ , i es forma la molècula d'aigua més un electró. L'electró, per un costat, anirà en direcció recte de l'eix  $X$  en direcció cap al col·lector d'intensitat de l'ànode, mentre que la molècula d' $\text{H}_2\text{O}$  ho farà en direcció cap al càtode, passant pel separador de  $\text{KOH}$ .

Els electrons que passen per unitat de segon de la partícula d'MH cap al col·lector ens donen el valor de la Intensitat del corrent, i és que la intensitat depèn directament de la difusió de les partícules d'MH.

La resistència elèctrica, necessària per aplicar l'efecte Joule, és aquella per on circulen els electrons i depèn de cada partícula. No totes les partícules estaran disposades a l'espai de la mateixa manera ni tindran la mateixa mida.

Si s'observa la Figura 2.4, es presenta el model de difusió, on es mostra el flux d'electrons i l'existència d'una resistència diferent per cada partícula.

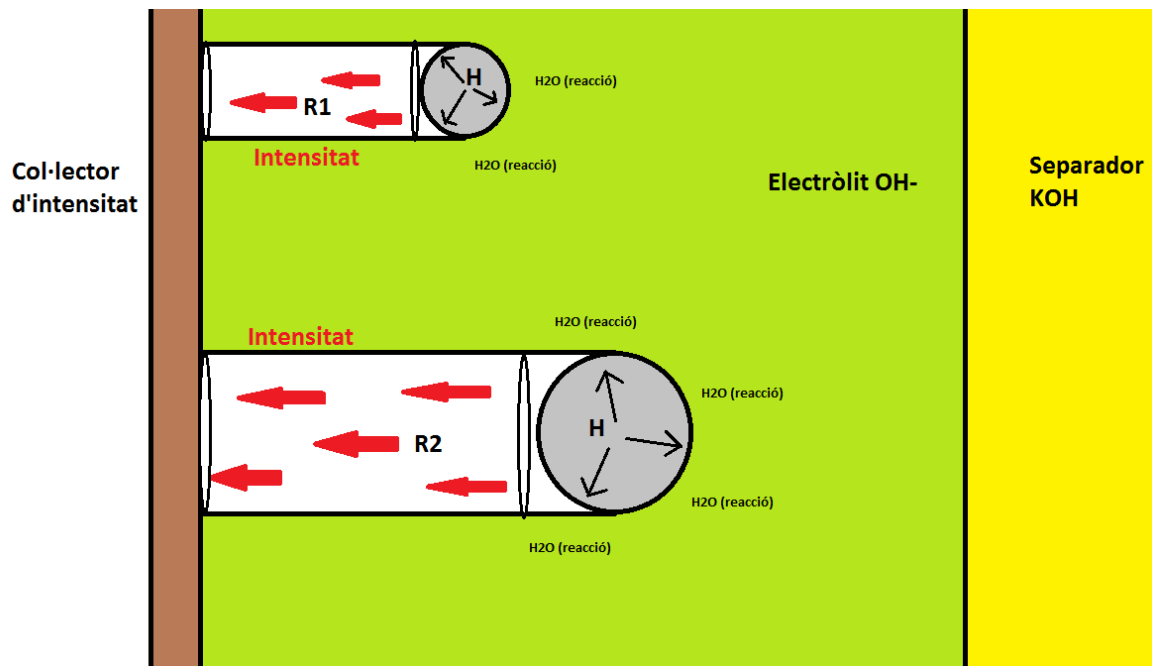


Figura 2.4: Model de difusió, resistència del sistema (zona en blanc) i flux d'electrons (fletxes vermelles)

Ara bé, a la superfície de la partícula MH es produeixen les reaccions dels àtoms d'H amb l'electrolit. La qüestió és determinar què marca el ritme del model que es presenta.

Existeixen les velocitats de difusió i les de reacció. La difusió es produeix en les partícules d'MH en l'anode, en les partícules de Ni en el càtode i en el separador KOH. Les velocitats de reacció es produeixen en la superfície de les partícules que hi ha als dos elèctrodes. Qui marcarà el ritme del model serà la velocitat més baixa. Els coeficients de difusió són els següents [2]:

- MH:  $D_{MH} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
- NiO(OH):  $D_{Ni} = 3.4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
- Electrolit:  $D_e = 3.78 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

Per tant, el ritme de difusió el marca l'MH.

Queda saber ara si el ritme de reacció influeix i és que en els sòlids i líquids, el model més comú és el de reacció controlada per difusió, de manera que l'únic paràmetre a tenir controlat és el coeficient de difusió d'MH ( $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ).

### 2.1.1 Reacció controlada per difusió

Una reacció controlada o limitada per difusió és una reacció química que es produeix de manera tan ràpida que es considera directament la mateixa velocitat dels reactius cap al medi on es produeix la reacció. En el moment que els reactius es troben, la reacció es produeix de forma immediata.

Les reaccions controlades per difusió són molt poc freqüents en la fase gasosa, on les velocitats de difusió són molt elevades. En canvi, en medis més densos com líquids i sòlids, on les velocitats de difusió són molt baixes, en la majoria dels casos la velocitat de reacció és més elevada que la de difusió i es pot considerar que qui marca el ritme de les reaccions és la mateixa difusió[20].

Per simplificar el model de la bateria es considera que la reacció és controlada per difusió i, per tant, qui marca el ritme del sistema és la Difusió en la partícula d'Hidru Metà·lic.

## 2.2 Formulació i equacions del model

Ara que ja es tenen les bases del model 2D és el moment de formular les equacions que hi governen. Aquestes equacions són presents en la difusió, la intensitat, la potència dissipada, la calor per efecte Joule i la entropia generada. Totes les equacions, tal i com s'ha explicat en l'apartat 1.1.6.1, compleixen les lleis de Faraday.

### 2.2.1 Difusió i discretització del model

Aquest apartat introdueix l'anàlisi d'elements finits, els possibles mètodes i, finalment, el mètode escollit.

La discretització consisteix en un mètode d'anàlisi d'un model concret a través de simplificacions en l'espai i mètodes numèrics d'aproximació per resoldre les equacions que hi governen.

En aquest cas s'ha de discretitzar la difusió que passa en cada una de les partícules circulars d'MH de l'ànode. La equació en concret que s'ha de discretitzar és la segona llei de Fick, que té la següent expressió:

$$\frac{\delta C_A}{\delta t} = D_{AB} \left[ \frac{\delta^2 C_A}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 C_A}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 C_A}{\delta z^2} \right] \quad (2.4)$$

Aquesta equació també es pot definir en coordenades polars:

$$\frac{\delta C_A}{\delta t} = \frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left( D_{AB} r^2 \frac{\delta C_A}{\delta r} \right) \quad (2.5)$$

En primera instància s'ha de definir el model de discretització que, en aquest cas, és un cercle que té una concentració X d'àtoms d'Hidrogen que difondran cap a l'exterior. Per definir el model, s'ha de simplificar l'espai en forma de malla. Aquesta malla, que és la definició dels elements finits, pot tenir una distribució circular o quadrada/rectangular (Figura 2.5) on els espais seran diferencials o petites àrees d'estudi.

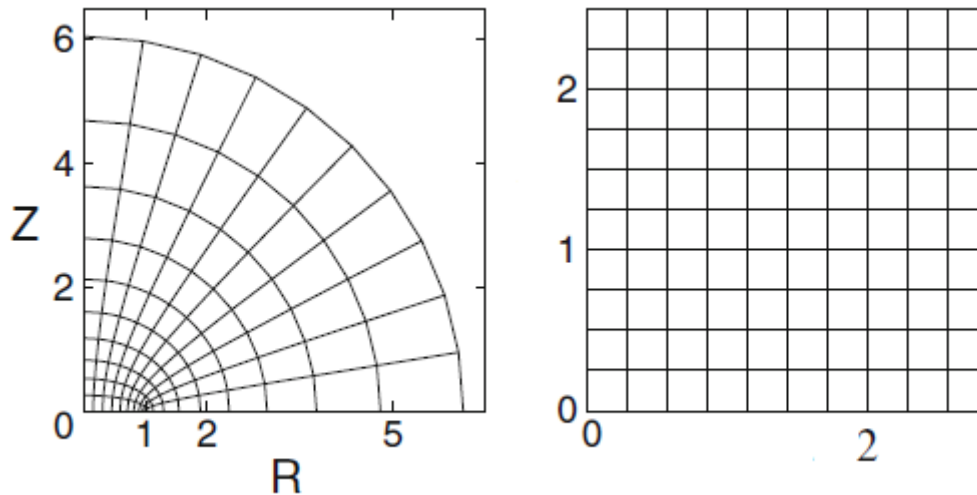


Figura 2.5: Esquema d'una malla circular (a la esquerra) i una malla quadrada (a la dreta) [4]

Segons quin model de malla es vulgui utilitzar, s'utilitzaran uns models matemàtics d'aproximació diferencial o uns altres. Tot i això, abans que res, s'han de definir les condicions inicials i de frontera.

Els punts d'aquesta malla rectangular es representen de la manera següent:



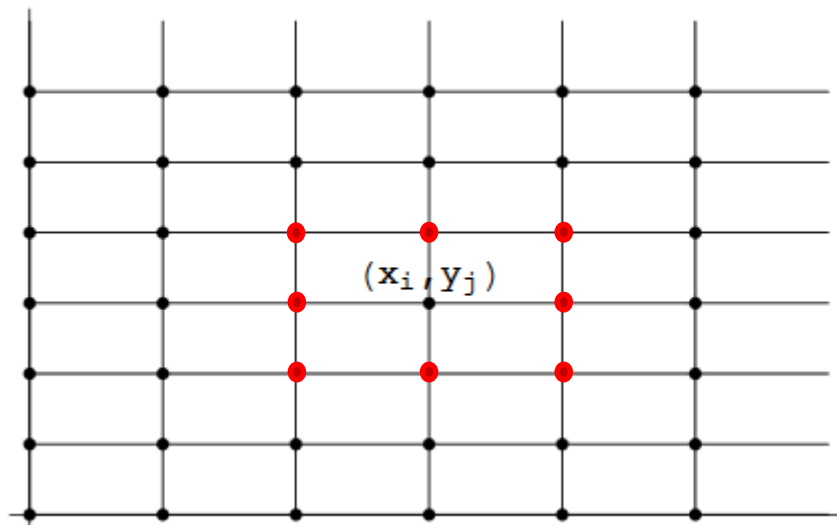


Figura 2.6: Exemple visual d'una malla en forma quadrada

Els punts més propers a  $(x_i, y_i)$ , que són els punts marcats en vermell estan separats per la distància  $dx$  o  $dy$  i s'expressen en funció de  $x_{i+1}$ ,  $x_{i-1}$ ,  $y_{i+1}$ ,  $y_{i-1}$ . Tots ells estan relacionats entre si i depenen els uns dels altres.

En aquest treball s'ha decidit estudiar la malla en forma quadrada ja que, per qüestions de software, es tracta d'un mètode molt utilitzat entre els usuaris que volen programar difusions.

#### 2.2.1.1 Condicions inicials i de frontera

En primer lloc es defineix la forma de control, que és un cercle amb una concentració inicial d'àtoms d'Hidrogen. Per aquest motiu, les concentracions inicials, quan encara no han sofert cap modificació, tenen valor 1 i els punts dins del cercle seguiran la següent expressió:

$$x^2 + y^2 \leq R^2 \quad (2.6)$$

On  $R$  representa el radi de la partícula i  $(x,y)$  són els punts que s'analitzen. Si aquests punts en l'espai d'estudi pertanyen a la expressió, tindran valor 1. Per altra banda, la condició de frontera o de límit, tindrà en tot moment un valor 0. Això significa que quan els àtoms d'hidrogen difonen cap a l'exterior del cercle, que és la partícula MH d'estudi, aquests directament reaccionen amb l'electròlit ( $\text{OH}^-$ ) i formen una molècula d'aigua ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Així és com la concentració d'hidrogen fora del cercle sempre és 0.

La Figura 2.7 és l'exemple de condicions inicials que compleix l'equació 2.6. La forma cilíndrica que presenta és la manera visual de mostrar aquestes

condicions inicials, on la secció circular presenta al principi una concentració de valor 1, abans de difondre.

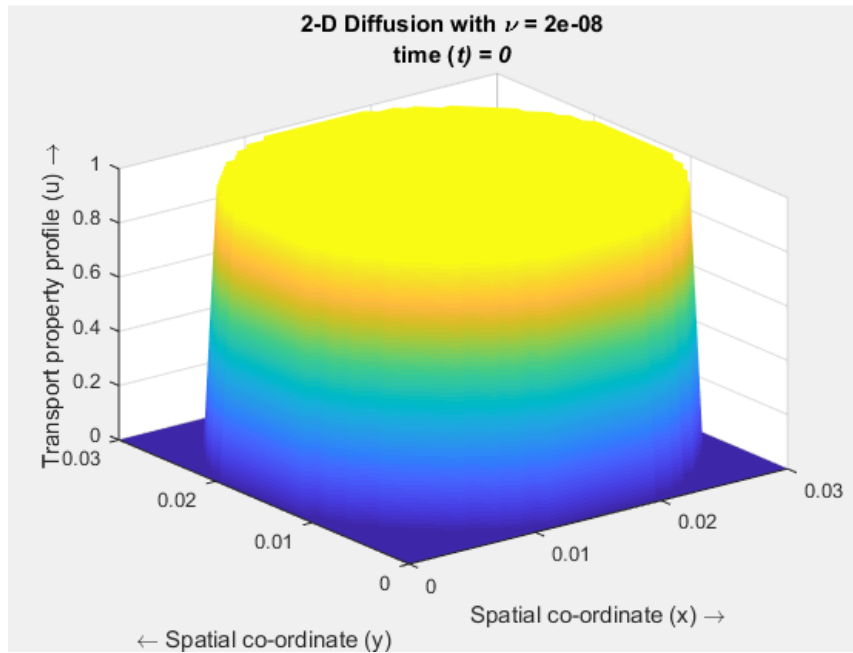


Figura 2.7: Validació de les condicions inicials i de frontera de concentració d'hidrogen, generat amb Matlab.

### 2.2.1.2 Aproximació numèrica [21]

Un cop es defineixen les condicions inicials, ja es pot iniciar la difusió en funció del temps. El mètode numèric escollit per realitzar l'estudi de difusió és el mètode de Dirichlet.

En matemàtiques, el problema de Dirichlet consisteix en trobar una funció que resolgui una equació diferencial parcial a l'interior d'una regió donada que té valors predeterminats al contorn de la regió. El problema de Dirichlet es pot resoldre per moltes equacions diferencials parcials, tot i que en un primer moment va ser pensat per a l'equació de Laplace.

La discretització en 2D, en aquest cas es presenta de la manera següent:

$$\frac{u_{ij}^{n+1} - C_{ij}^n}{\Delta t} = D \left( \frac{u_{i+1j}^n - 2u_{ij}^n + u_{i-1j}^n}{\Delta x^2} + \frac{u_{ij+1}^n - 2u_{ij}^n + u_{ij-1}^n}{\Delta y^2} \right) \quad (2.7)$$

Si es substitueixen els valors  $D\Delta t/\Delta x^2 = \alpha$  i  $D\Delta t/\Delta y^2 = \beta$ , s'obté la següent expressió:

$$u_{ij}^{n+1} = \alpha(u_{i+1j}^n + u_{i-1j}^n) + \beta(u_{ij+1}^n + u_{ij-1}^n) + (1 + 2\alpha - 2\beta)u_{ij}^n \quad (2.8)$$

Es substitueix  $(1 + 2\alpha - 2\beta) = \gamma$  i s'imposa la condició d'estabilitat, que en el cas de  $\Delta x = \Delta y$ :

$$\Delta t \leq \frac{\Delta x^2}{4D} \quad (2.9)$$

Posant com a exemple el següent cas: Considerar una malla 5x5 ( $i=j=0,\dots,4$ ) en la que es coneixen les condicions de frontera  $C_{0j}$ ,  $C_{4j}$ ,  $C_{i0}$ ,  $C_{i4}$  i es suposa l'instant  $n=1$  amb les condicions inicials. S'obtenen les següents equacions:

$$\begin{aligned} -\alpha u_{21}^2 + \gamma u_{11}^2 - \beta u_{12}^2 &= u_{11}^1 + \alpha u_{01}^2 + \beta u_{10}^2, \\ -\alpha u_{22}^2 + \gamma u_{12}^2 - \beta (u_{13}^2 + u_{11}^2) &= u_{12}^1 + \alpha u_{02}^2, \\ -\alpha u_{23}^2 + \gamma u_{13}^2 - \beta u_{12}^2 &= u_{13}^1 + \alpha u_{03}^2 + \beta u_{14}^2, \\ -\alpha (u_{31}^2 + u_{11}^2) + \gamma u_{21}^2 - \beta u_{22}^2 &= u_{21}^1 + \beta u_{20}^2, \\ -\alpha (u_{32}^2 + u_{12}^2) + \gamma u_{22}^2 - \beta (u_{23}^2 + u_{21}^2) &= u_{22}^1, \\ -\alpha u_{21}^2 + \gamma u_{31}^2 - \beta u_{32}^2 &= u_{31}^1 + \alpha u_{41}^2 + \beta u_{30}^2, \\ -\alpha u_{22}^2 + \gamma u_{32}^2 - \beta (u_{33}^2 + u_{31}^2) &= u_{32}^1 + \alpha u_{42}^2, \\ -\alpha u_{23}^2 + \gamma u_{33}^2 - \beta u_{32}^2 &= u_{33}^1 + \alpha u_{44}^2 + \beta u_{34}^2. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Aquest sistema d'equacions es pot reescriure en forma matricial i, posteriorment, es resol.

$$\left( \begin{array}{ccc|ccc|ccc} \gamma & -\beta & 0 & -\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\beta & \gamma & -\beta & 0 & -\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\beta & \gamma & 0 & 0 & -\alpha & 0 & 0 & 0 \\ \hline -\alpha & 0 & 0 & \gamma & -\beta & 0 & -\alpha & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha & 0 & -\beta & \gamma & -\beta & 0 & -\alpha & 0 \\ 0 & 0 & -\alpha & 0 & -\beta & \gamma & 0 & 0 & -\alpha \\ \hline 0 & 0 & 0 & -\alpha & 0 & 0 & \gamma & -\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\alpha & 0 & -\beta & \gamma & -\beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\alpha & 0 & -\beta & \gamma \end{array} \right) \begin{pmatrix} u_{11}^2 \\ u_{12}^2 \\ u_{13}^2 \\ u_{21}^2 \\ u_{22}^2 \\ u_{23}^2 \\ u_{31}^2 \\ u_{32}^2 \\ u_{33}^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{11}^1 + \alpha u_{01}^2 + \beta u_{10}^2 \\ u_{12}^1 + \alpha u_{02}^2 \\ u_{13}^1 + \alpha u_{03}^2 + \beta u_{14}^2 \\ u_{21}^1 + \beta u_{20}^2 \\ u_{22}^1 \\ u_{23}^1 + \beta u_{24}^2 \\ u_{31}^1 + \alpha u_{41}^2 + \beta u_{30}^2 \\ u_{32}^1 + \alpha u_{42}^2 \\ u_{33}^1 + \alpha u_{44}^2 + \beta u_{34}^2 \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

En aquest treball s'aplica el mateix procés amb la gran diferència que el sistema matricial no és tan senzill, sinó que és més extens i amb altres condicions de frontera. Quan es resol el sistema, es pot conèixer cada concentració de cada punt en qualsevol instant de temps. Així es programa una simulació de difusió 2D en forma circular pel mètode Dirichlet [22].

Fent referència a l'exemple mostrat a la Figura 2.7, la Figura 2.8 mostra la nova distribució de concentració del sistema passat un cert temps. S'observa que les parts més externes són les primeres a difondre i, a mesura que va passant el

temps, aquesta forma de muntanya es va reduint, doncs degut a la difusió, les zones interiors també volen difondre a l'exterior.

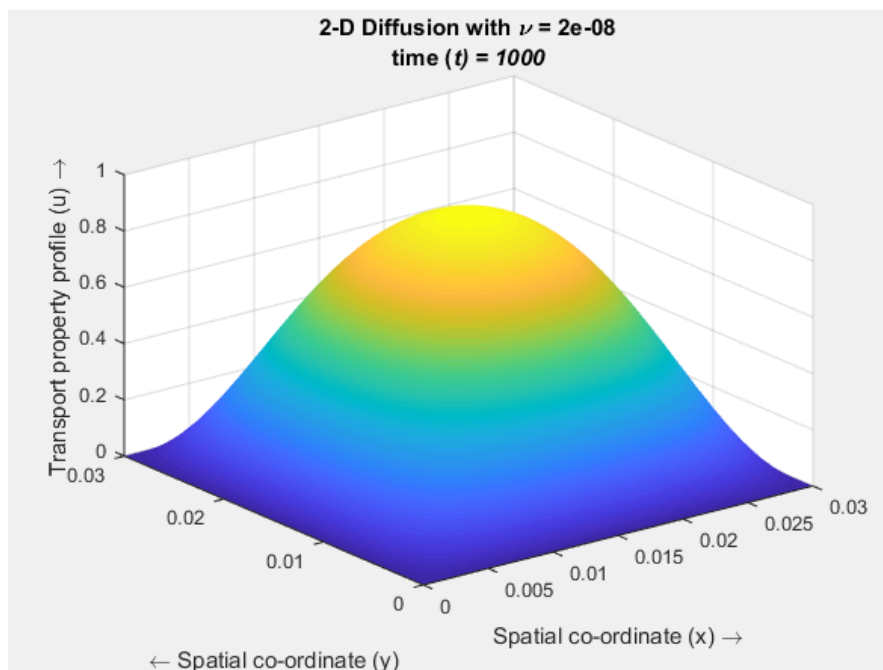


Figura 2.8: Validació del mètode Dirichlet passat un cert temps

En resum, l'objectiu és seleccionar les partícules d'MH d'una en una i estudiar la partícula aplicant el mètode de difusió per Dirichlet, tal com mostra la següent imatge:

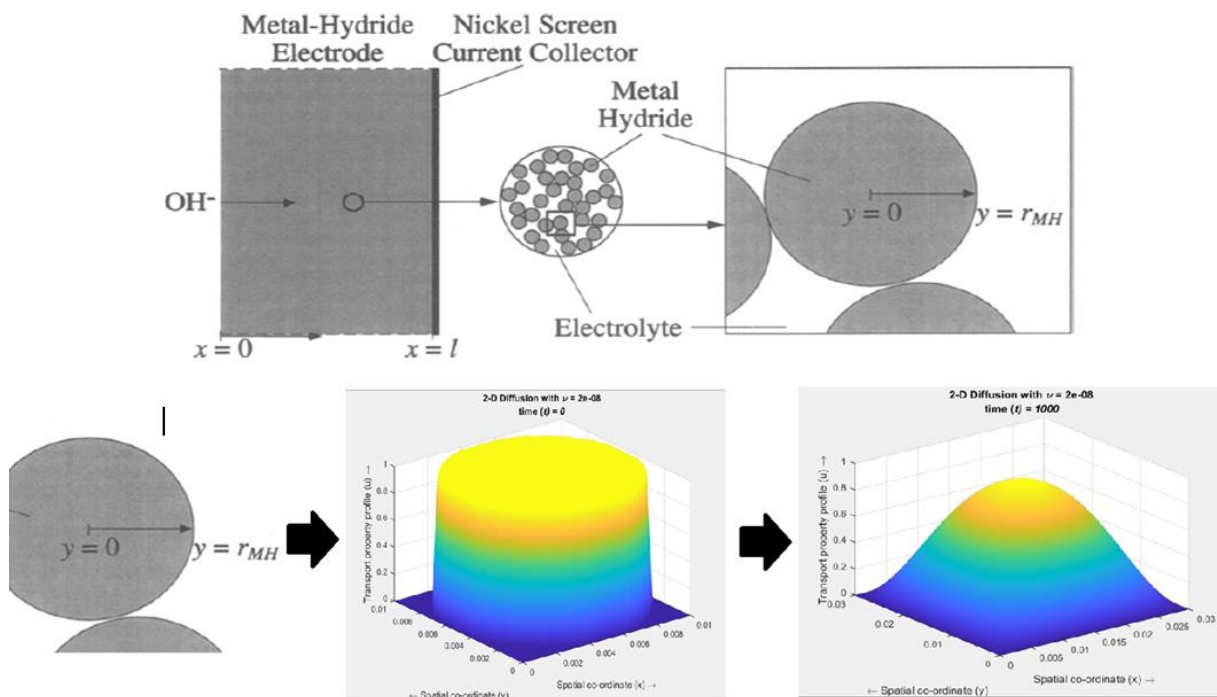


Figura 2.9: Estudi de la difusió d'una partícula d'MH en el sistema

### 2.2.2 Altres càlculs

Un cop es coneixen les concentracions de la partícula en funció del temps, toca calcular primer la seva càrrega.

Si es considera que cada partícula està carregada en funció de la quantitat d'àtoms d'hidrogen que té o, en altres paraules, la seva concentració d'Hidrogen, es pot calcular la càrrega ( $Q$ ) segons la llei de Faraday:

$$Q = nFNa \quad [C] \quad (2.12)$$

On  $n$  és el nombre d'electrons,  $F$  és la constant de Faraday (96500 C mol<sup>-1</sup>) i  $Na$  és el número de mols de l'analit.

Com que totes les partícules tindran la mateixa concentració molar d'hidrogen, com més gran sigui la partícula d'MH, més mols d'hidrogen podrà contenir i major càrrega acumulada tindrà. Així doncs, l'expressió 2.12 es pot expressar d'una altra manera, en funció de la Quantitat d'àtoms d'hidrogen en la partícula d'MH:

$$Q(t) = C(t) \cdot Mols H_{inicials} \cdot F \quad [C] \quad (2.13)$$

On ara  $F$  és la constant de Faraday,  $C(t)$  és la concentració d'àtoms d'hidrogen en funció del temps i que va en percentatge unitari i  $Mols H_{inicials}$  és la quantitat de mols inicials d'hidrogen, que depèn del tamany de la partícula MH i de la concentració d'hidrogen en MH, que a la Taula 2.2 s'expressa  $C_{H-MH}$  i té unitats en percentatge unitari.

Un cop es coneix la càrrega ( $Q$ ) en funció del temps, es pot obtenir la funció de la intensitat:

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad [A] \quad (2.14)$$

De tal manera que, per instants petits de temps, s'interpreta de la següent manera per conèixer la intensitat respecte el temps:

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t} \quad [A] \quad (2.15)$$

Prenent com a referència la Figura 2.4: Model de difusió, resistència del sistema (zona en blanc) i flux d'electrons, els electrons passen per un espai cilíndric en l'electròlit, per el qual hi ha una caiguda de tensió que segueix la llei d'Ohm ( $V=I \cdot R$ ). Si es coneix la seva resistència, també es pot saber la potència dissipada.

$$P(t) = I(t)^2 \cdot R \quad [W] \quad (2.16)$$

Amb l'aplicació de l'efecte Joule es pot obtenir la calor en funció del temps i la calor total dissipada ( $Q_{total}$ ):

$$\delta Q(t) = I(t)^2 \cdot R \cdot dt \quad [J] \quad (2.17)$$

$$\delta Q(t) = m \cdot Cp \cdot \Delta Temp \quad [J] \quad (2.18)$$

$$Q_{total} = \int_0^{t_{final}} P(t) dt \quad [J] \quad (2.19)$$

En la fórmula 2.18 s'utilitzen les variables  $m$  i  $Cp$ , que són la massa de l'espai pel qual hi passen els electrons i el calor específic de l'electròlit. Aquesta equació és fonamental per obtenir la Temperatura per l'efecte Joule en funció del temps, ja que l'entropia depèn de la temperatura.

### 2.2.2.1 Càlcul d'entropia per efecte Joule

Prenent com a base la teoria de l'apartat 1.2, es pren la fórmula del càlcul d'entropia:

$$\Delta S = \int_0^{t_{final}} \frac{\delta Q(t)}{T(t)} \quad [J/K] \quad (2.20)$$

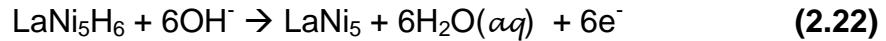
Aquesta integral es pot expressar en funció de la potència dissipada ( $P=V \cdot I$  ó  $P=I^2 R$ ), de tal manera que s'obté la entropia per efecte Joule.

$$\Delta S = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q(t)}{T(t)} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{I(t)^2 \cdot R \cdot dt}{T(t)} \quad [J/K] \quad (2.21)$$

L'entropia augmenta sempre, així que cal tenir en compte que la entropia total generada serà un resultat acumulatiu per cada increment de temps.

### 2.2.2.2 Càlcul d'entropia per reacció

Per calcular la entropia de reacció, tal i com s'expressa en l'Apartat 1.3, és necessari conèixer les entropies molars estàndards. Així doncs, es presenten de nou les fórmules a tenir en compte, que són la reacció química en l'ànode i l'augment d'entropia per reacció:



$$\Delta S^0 = \sum_n nS^0(\text{productes}) - \sum_m mS^0(\text{reactants}) \quad [17] \quad (2.23)$$

Per poder aplicar la fórmula 2.23 és necessari conèixer les entropies estàndards molars, que es recullen a la següent taula:

**Taula 02.1.** Taula d'entropies naturals [23] [24]

Material	$S^0$ (J/mol K)
$\text{OH}^-$	-10,75288
$\text{H}_2\text{O}(\alpha q)$	69,91464
$\text{LaNi}_5$	209,8565
$\text{LaNi}_5\text{H}_6$	271,7385

Un cop es coneixen les entropies naturals de cada material, es reescriu la fórmula 2.23 a la vegada que s'ha de tenir en compte els exponents de la fórmula 2.22:

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= (209.8565 + 6 \cdot 69.91464) - (271.7385 - 6 \cdot 10.75288) = \\ &= 422.12312 \text{ J/K} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Així doncs, quan succeeix la reacció completa, en la que reaccionen 6 mols d'hidrogen, es genera un total de 422,12312 J/K d'entropia en la reacció. Per tant, quan reaccionen 1 mol d'àtoms d'hidrogen, s'alliberen 70,35385 J/K·mol<sub>H</sub>.

Per tal de poder aplicar correctament la fórmula 2.24 en l'estudi de les partícules, es formula una nova expressió que haurà de dependre en funció del temps, el flux d'àtoms d'hidrogen i el tamany de cada partícula d'MH.

Aquesta nova expressió s'aplica individualment a cada partícula d'MH, i té la següent expressió:

$$\Delta S_{partícula}^0(t) = \Delta C(t) \cdot n_H \cdot \Delta S_{molar}^0 \quad [\text{J/K}] \quad (2.25)$$

On  $\Delta S_{partícula}^0$  és la entropia generada en la partícula d'estudi per segon,  $\Delta C(t)$  és la variació percentual d'àtoms d'hidrogen que s'han difós a l'exterior i reaccionen,  $n_H$  és la quantitat inicial de mols de la partícula (cal recordar que cada partícula és diferent i com més gran, més mols d'hidrogen inicials tindrà) i

$\Delta S^0_{molar}$  és l'entropia alliberada per cada mol d'hidrogen difós i té un valor constant de 70,35385 J/K·mol<sub>H</sub>.

Per últim, d'igual manera que en l'apartat 2.2.2.1, cal tenir en compte l'augment d'entropia, de tal manera que la entropia en funció del temps serà acumulativa per cada increment de temps.

### 2.2.3 Paràmetres

Els paràmetres i correlacions utilitzades per la simulació estan en resumits en les taules 2.2 i 2.3. La majoria de valors utilitzats s'han extret de l'estudi sobre bateries d'Ni-MH de B. K. Paxton [2].

**Taula 2.2.** Paràmetres utilitzats

Paràmetre (unitats)	Símbol	Valor
Gruix cel·la elèctrica en l'ànode ( $\mu m$ )	-	450
Altura cel·la elèctrica en l'ànode ( $\mu m$ )	-	2000
Coeficient de difusió Hidru Metà·lic ( $cm^2/s$ )	$D_{MH}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Concentració d'Hidrogen en Hidru Metà·lic ( $mol/cm^2$ )	$C_{H-MH}$	0,1
Densitat MH si és $LaNi_5$ ( $g/cm^3$ ) [25]	$\rho_{MH}$	0,115
Calor específic MH ( $J/gK$ )	$C_{pMH}$	0,35
Calor específic electròlit ( $J/gK$ )	$C_{pe}$	3,2
Temperatura de referència ( $^{\circ}K$ )	$T_{ref}$	298,15
Increment d'entropia en la reacció ( $J/molH K$ )	$\Delta S^0_{molar}$	70,35385333

**Taula 2.3.** Correlacions

Paràmetre (unitats)	Símbol	Correlació	Valor
Concentració electròlit ( $mol/cm^3$ ) [26]	$C_e$	-	$7 \cdot 10^{-3}$
Coeficient de difusió electròlit ( $cm^2/s$ )	$D_e$	$D_e = 2,8509 \cdot 10^{-5} - 2,9659 \cdot 10^{-4} C_e^{0,5} + 0,013768 C_e - 0,14199 C_e^{1,5} + 0,42661 C_e^2$	$3,781 \cdot 10^{-5}$
Conductivitat elèctrica electròlit ( $S/cm$ )	$K$	$K = 0,02325 + 0,210,95 C_e + 22077 C_e^2 + 6,2907 \cdot 10^5 C_e^3$	0,63388
Densitat electròlit ( $g/cm^3$ )	$\rho_e$	$\rho = 1,001 + 47,52 C_e - 776,22 C_e^2$	1,2956



## CAPÍTOL 3. EL PROGRAMA

En aquest apartat es descriu el software utilitzat per processar la simulació del model de bateria. També s'explicaran les funcions principals i la tasca que desenvolupen en la simulació.

### 3.1 Matlab® : Informació general i funcions del programa simulador

MATLAB és un entorn de computació numèrica amb un llenguatge de programació propi. Creat per la companyia MathWorks, MATLAB permet manipular fàcilment matrius, crear funcions i dades, implementar algorismes, crear interfícies d'usuari, i comunicar-se amb altres programes en altres llenguatges. S'utilitza principalment per dissenyar sistemes i productes. La plataforma està optimitzada per resoldre problemes científics i d'enginyeria que, amb l'ajuda de les gràfiques integrades que faciliten la visualització de les dades, és molt senzill obtenir la informació necessària .

El programa generat en aquest treball reuneix més de 650 línies de codi, que està adjunt al final d'aquest projecte en l'Annex A per tal que es pugui fer servir quan així ho requereixi.

A continuació, es presenten els codis principals que utilitza el programa, justament amb una descripció de la tasca que realitzen.

#### 3.1.1 Programa Principal: *Main*

El programa principal està dissenyat per realitzar la tasca de cridar cada subfunció o subprograma, que realitzaran les tasques principals concretes i per separat. És un codi senzill que es destina a processar els resultats obtinguts durant la simulació.

El propòsit del programa principal és:

- 1- Generar un conjunt de partícules en un entorn bidimensional
- 2- Estudiar la difusió del sistema
- 3- Obtenir les propietats del sistema com ara bé la intensitat, la calor alliberada per l'Efecte Joule i les entropies de reacció i per efecte joule.
- 4- Realitzar la simulació de la cel·la electroquímica durant un període de temps suficient que li permeti descarregar-se completament.

Aquest codi es troba a l'Annex A, titulat **A.1. Main Program**

### 3.1.2 Funció *particules*

Per tal de simular diferents composicions d'elèctrodes, es crea la funció *particules*, que genera segons una distribució gaussiana (amb paràmetres de tamany mitjà i desviació típica) una llista de partícules d'MH de diverses mides. Un cop es generen aquestes partícules, es seleccionen aleatòriament i es col·loquen a l'espai de l'elèctrode negatiu (Figura 3.1) de manera que sempre al final hi hagi la mateixa quantitat d'àrea de partícules en totes les simulacions.

Finalment es retorna una llista amb tota la informació rellevant de cada partícula.

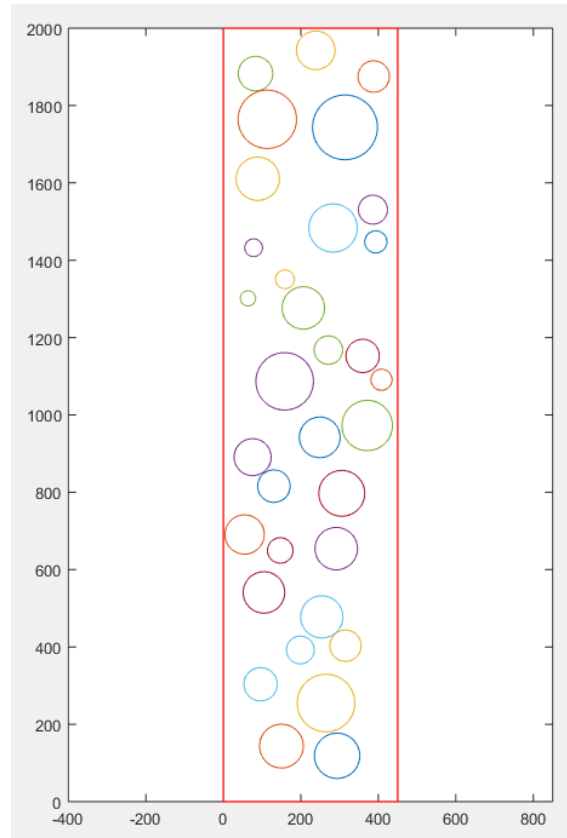


Figura 3.1: Distribució de les partícules d'MH en l'ànode per una distribució gaussiana de desviació típica 30 i valor mitjà de 100 $\mu$ m.

Aquest codi es troba a l'Annex A, titulat **A.2. Function. Particules**.

### 3.1.3 Funció *particules2*

Per realitzar l'estudi de difusió, un cop ja s'ha generat l'entorn de partícules d'MH, la funció *particules2* és la que s'encarrega de realitzar aquesta tasca.

A partir d'una llista de valors retornada per la funció *particules*, la funció *particules2* simula individualment la difusió de cada partícula a través del temps i retorna una nova llista amb les dades d'aquesta difusió.

El mètode utilitzat per la difusió és el de Dirichlet, presentat ja en l'Apartat 2.2.1 Difusió i discretització del model.

Aquest codi es troba a l'Annex A, titulat **A.5. Function. Particules2.**

### 3.1.4 Funció *intensitats*

Per tal d'obtenir la intensitat generada dins del sistema, es crea la funció *intensitats*.

Aquesta funció realitza la tasca de calcula la intensitat elèctrica de cada partícula de manera individual, Utilitza les dades de difusió que proporciona la funció *particules2* i aplica les expressions 2.12, 2.13, 2.14 i 2.15 per obtenir la intensitat individual de cada partícula d'MH.

Finalment, es retorna una llista amb la intensitat aportada per cada partícula i la intensitat total del sistema.

Aquest codi es troba a l'Annex A, titulat **A.6. Function. Intensitats.**

### 3.1.5 Funcions *potencies* i *efectejoule*

Les dades aportades per la funció *intensitats*, s'utilitzen per a calcular la potència dissipada i també la calor dissipada per l'efecte Joule. Per tal de calcular aquestes propietats, es creen les funcions *potencies* i *efectejoule*.

Aquestes funcions utilitzen les expressions de les fórmules 2.16, 2.17 i 2.19 per calcular les potències dissipades i les calor generades per l'efecte Joule.

Finalment, cada funció retorna una llista amb els seus valors corresponents: una llista de potències i una altra de la calor dissipada. Aquestes llistes tenen valors tant per partícula individual com en el total del sistema.

Aquests codi es troben a l'Annex A, titulats **A.8. Function. Potencies** i **A.10. Function. Efectejoule.**

### 3.1.6 Funció *entropia*

El propòsit de la funció *entropia* és utilitzar les dades obtingudes per les funcions *particules*, *particules2*, *potencies* i *efectejoule* per tal d'obtenir les entropies generades, tan per l'efecte Joule com per la difusió.

Per tal de calcular les entropies, per obtenir l'entropia per efecte Joule s'utilitzen les expressions 2.18 i 2.21, mentre que per calcular l'entropia per difusió utilitza l'expressió 2.25.

Finalment es retorna una llista amb les dades de les diferents entropies.

Aquest codi es troba a l'Annex A, titulat **A.11. Function. Entropia**.

## CAPÍTOL 4. RESULTATS

En aquest apartat es presenten els resultats obtinguts en les simulacions. Es pretén mostrar els resultats obtinguts de la manera més fàcil d'entendre.

Les simulacions han consistit en modificar els valors del tamany mitjà de les partícules d'Hidrur Metàl·lic de l'ànode, que es pretén estudiar, per així visualitzar una tendència en funció de les diferents mides. Les simulacions s'han realitzat de tal manera que els resultats han estat anotats en una fulla de càlcul i poder realitzar posteriorment una regressió.

En les gràfiques i figures que es presenten a continuació, es mostra la estructura de l'ànode, les gràfiques d'intensitat, calor dissipada i entropia en funció del temps.

Com que s'han realitzat un total de 85 simulacions individuals, no es pretén mostrar cada una de les gràfiques obtingudes, sinó que es mostraran uns exemples i després la regressió de la tendència.

Un cop s'hagin mostrat tots els resultats obtinguts, en el Capítol 5 s'intentarà analitzar i donar una explicació sobre aquests per donar sentit als valors mostrats.

### 4.1 Simulacions realitzades

Tal i com s'ha resumit anteriorment, s'han fet un total de 85 simulacions on els paràmetres anaven canviant per així realitzar l'estudi de la regressió. En l'Annex B es pot trobar la taula de les simulacions dutes a terme.

El programa permet generar un total de 5 casos aleatoris diferents per uns mateixos valors. Un cop s'inicia la simulació, només cal escollir quin dels 5 casos generats es vol simular. Els paràmetres secundaris de la simulació es mostren a la Taula 4.1.

**Taula 4.1.** Rang de paràmetres secundaris de la simulació

Temps	% Àrea MH	Desviació típica ( $\sigma$ )	Mida mitja de partícules MH(diàmetre)
60s < t < 19000s	30	1 < $\sigma$ < 30	11 $\mu$ m < d < 325 $\mu$ m

El temps aplicat és aproximat, però es dona un temps suficient per a que el sistema deixi de difondre, que dependrà del tamany d'estudi de les partícules.

L'assignació dels paràmetres (expressats en la Taula 4.1) dins del codi es fa de manera arbitrària, seguint el següent criteri:

- 1- El temps d'estudi s'assigna en funció de la mida mitja de partícules, i és que, com més gran sigui la partícula, més temps necessitarà per difondre i viceversa. Aquest criteri s'aplica per assignar el temps adequat de simulació que permeti que la bateria es descarregui completament i també per evitar problemes computacionals.
- 2- La desviació típica s'assigna també en funció de la mida d'estudi de les partícules. S'assignen valors de  $\sigma$  petits quan la mida de les partícules té un valor petit. Aquest criteri s'aplica per evitar errors computacionals.

En el següent apartat es mostren els resultats de les estructures internes per uns valors de 100, 200 i 300  $\mu\text{m}$  de diàmetre.

## 4.2 Estructura interna de l'ànode

Els valors introduïts de 100, 200 i 300  $\mu\text{m}$  de diàmetre són més aviat relatius, doncs quan el programa genera uns valors de distribució gaussiana i després els selecciona aleatòriament, els tamanyos mitjans reals obtinguts per cada cas són 97.1404, 198.1181 i 280.6966.

Les partícules d'MH les Figures 4.1, 4.2 i 4.3, en tots els casos fan un total del 30% de l'àrea de l'ànode.

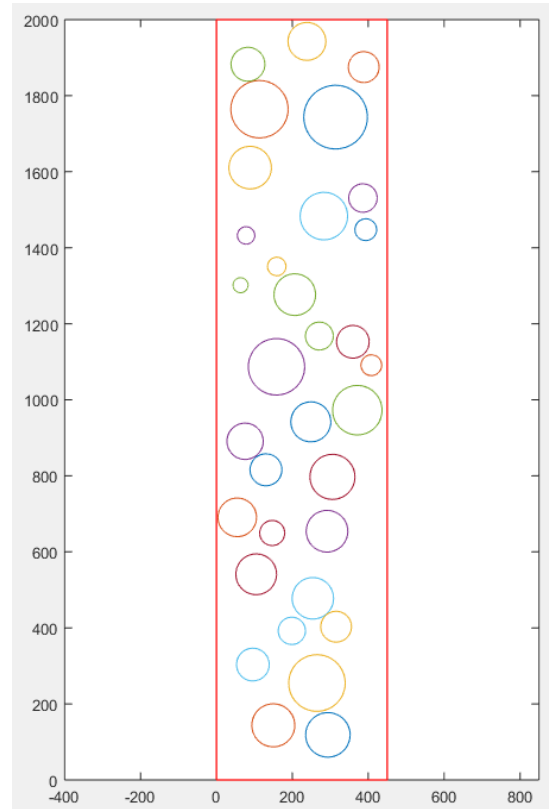


Figura 4.1: Estructura interna de l'ànode per un tamany de partícula mitjà de 100 $\mu\text{m}$  de diàmetre

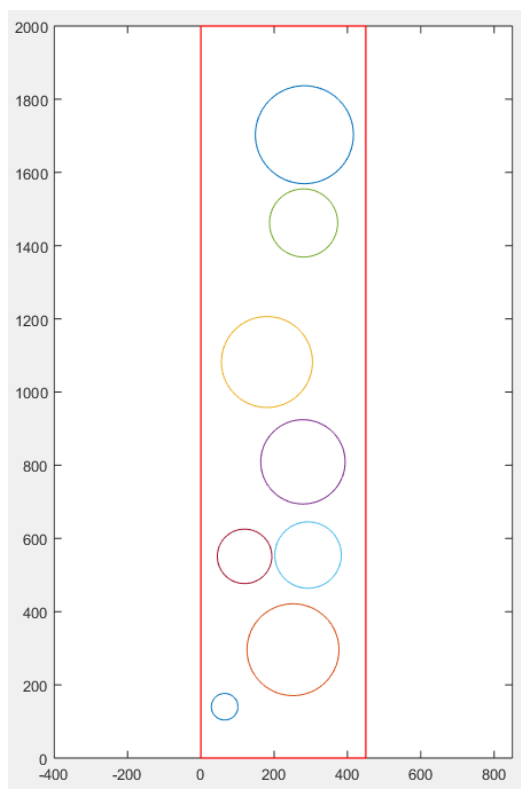


Figura 4.2: Estructura interna de l'ànode per un tamany de partícula mitjà de  $200\mu\text{m}$  de diàmetre.

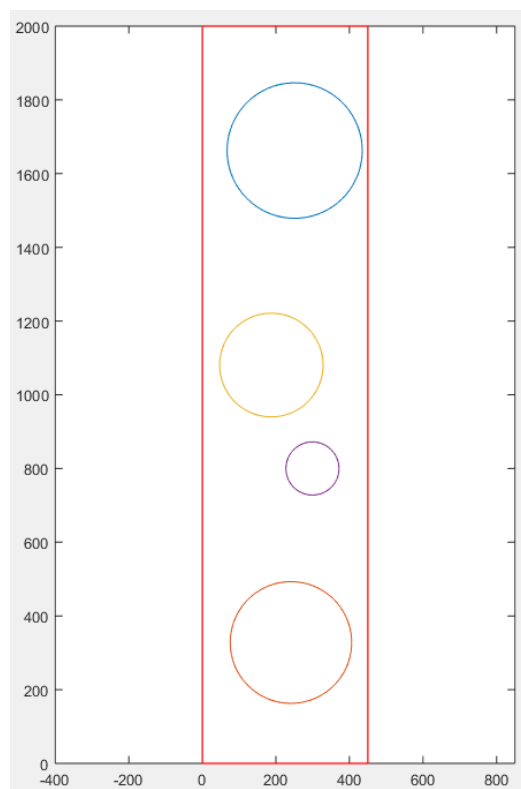


Figura 4.3: Estructura interna de l'ànode per un tamany de partícula mitjà de  $300\mu\text{m}$

### 4.3 Resposta temporal de l'ànode

Les gràfiques d'a continuació mostren la tendència de la intensitat, l'augment de calor i l'augment de l'entropia en funció del temps.

#### 4.3.1 Intensitat

Aquí s'expressa la evolució de la intensitat, que, d'acord a les fórmules exposades anteriorment, es computa la intensitat global.

En les corbes d'intensitat, primer es mostra el model d'una corba intensitat-temps qualsevol, l'objectiu és poder apreciar la manera en que aquesta evoluciona i disminueix.

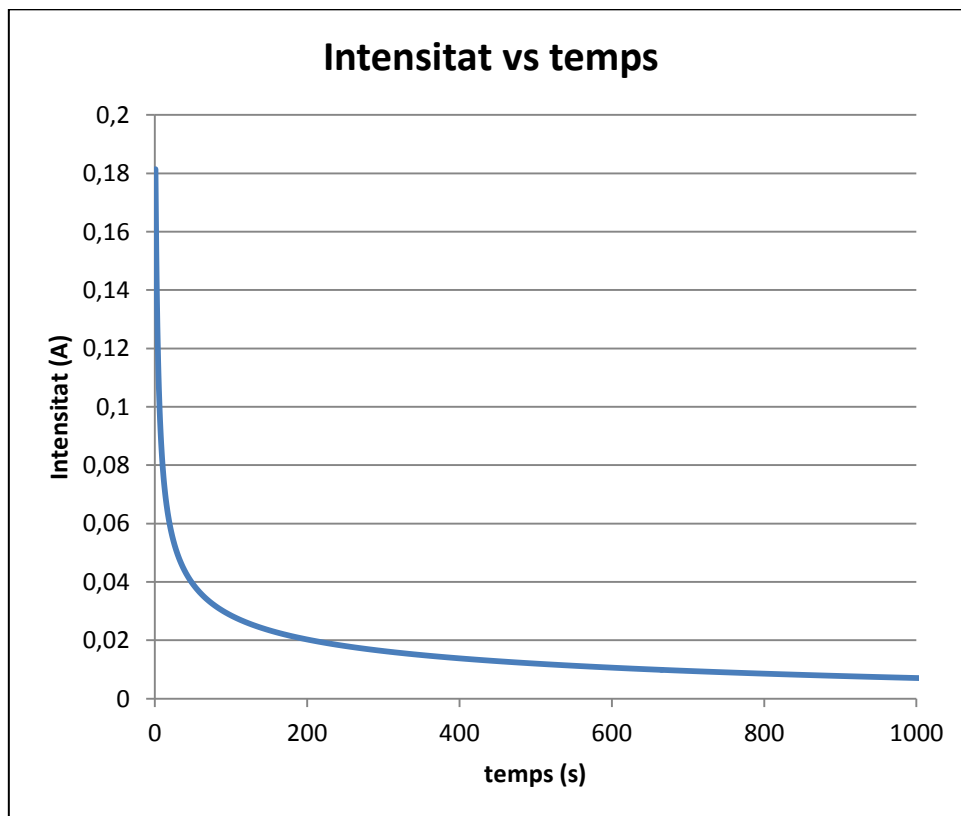


Figura 4.4: Model de corba intensitat-temps d'un cas qualsevol

En tots els casos la intensitat decau de la mateixa manera i l'àrea sota la corba és la capacitat de la bateria.

En la Figura 4.5 es posen una sèrie de corbes intensitat-temps de diversos casos diferents per poder comparar les diferències que existeixen entre ells. A



més a més, per tal que es puguin apreciar millor aquestes diferències, la gràfica està en escala logarítmica.

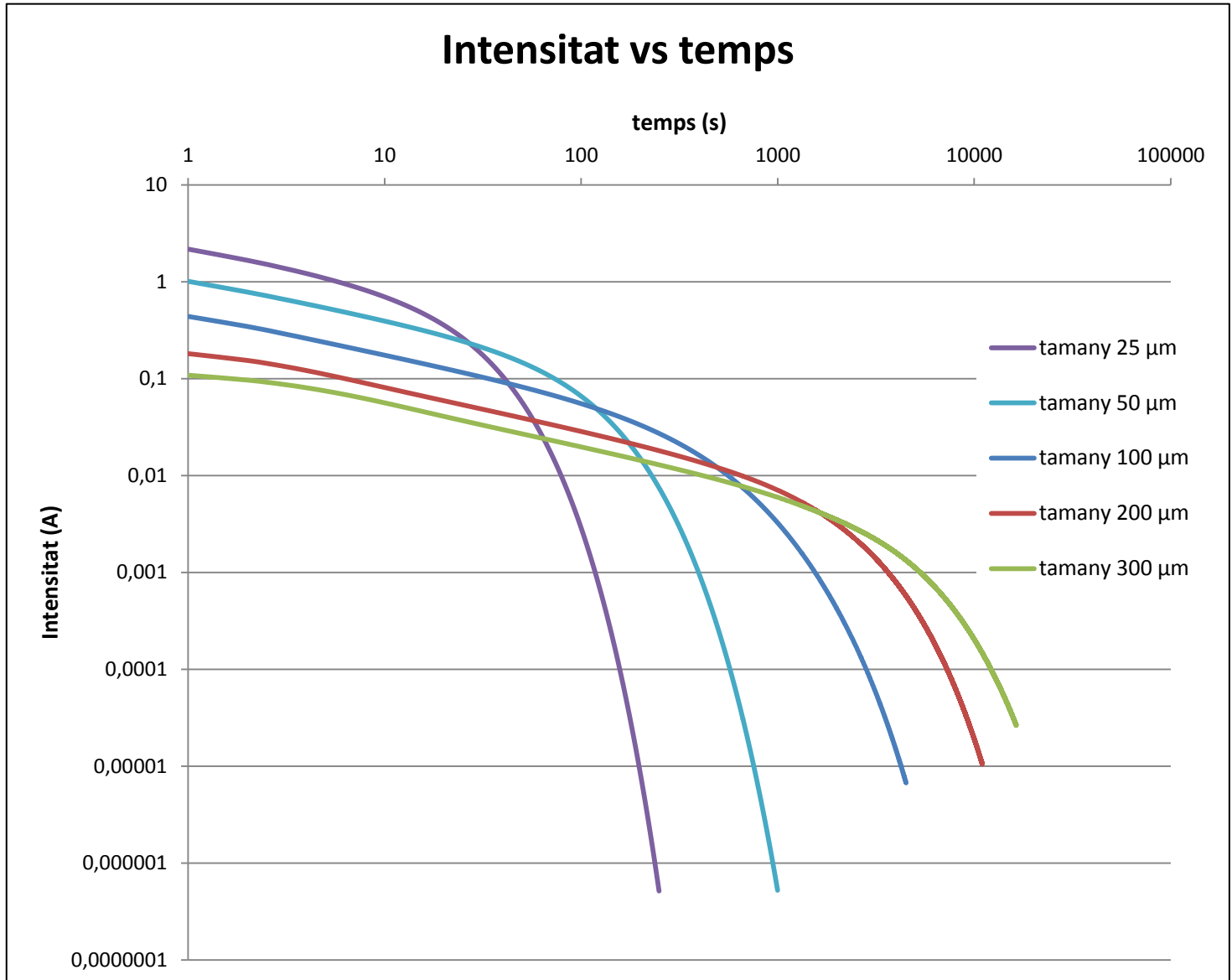


Figura 4.5: Caiguda d'intensitat en diferents casos d'estudi

A continuació, en els següents apartats, on es mostra la calor total dissipada per efecte Joule i la entropia total, la representació de les gràfiques es realitzarà de la mateixa manera que en aquest apartat 4.3.1, primer la corba model i després una gràfica a escala logarítmica amb varis casos d'estudi diferents.

### 4.3.2 Calor dissipada

D'acord a les fórmules exposades anteriorment, es calcula la calor total dissipada per l'efecte Joule i s'obté el següent perfil de corba:

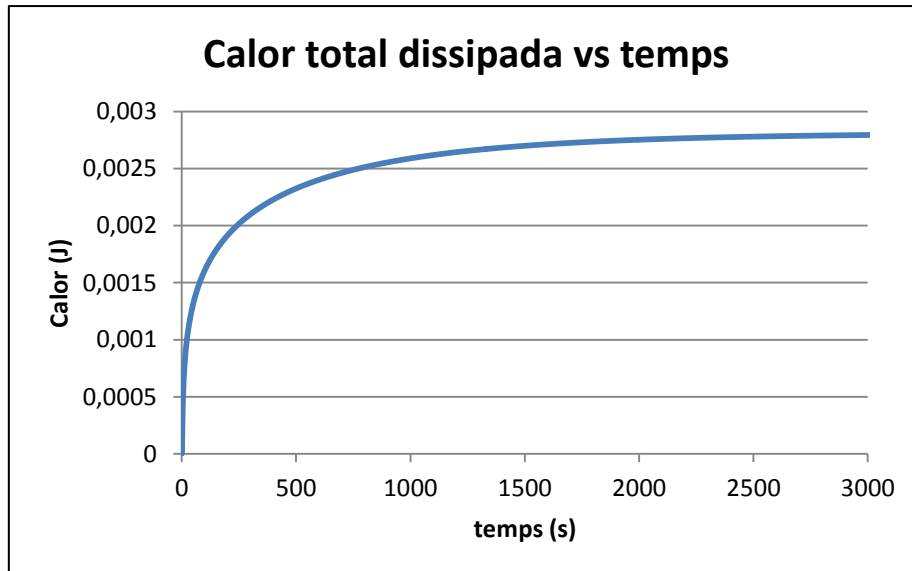


Figura 4.6: Model de corba de Calor dissipada per efecte Joule respecte el temps

Posant diversos casos conjuntament, s'obté la gràfica de la Figura 4.7.

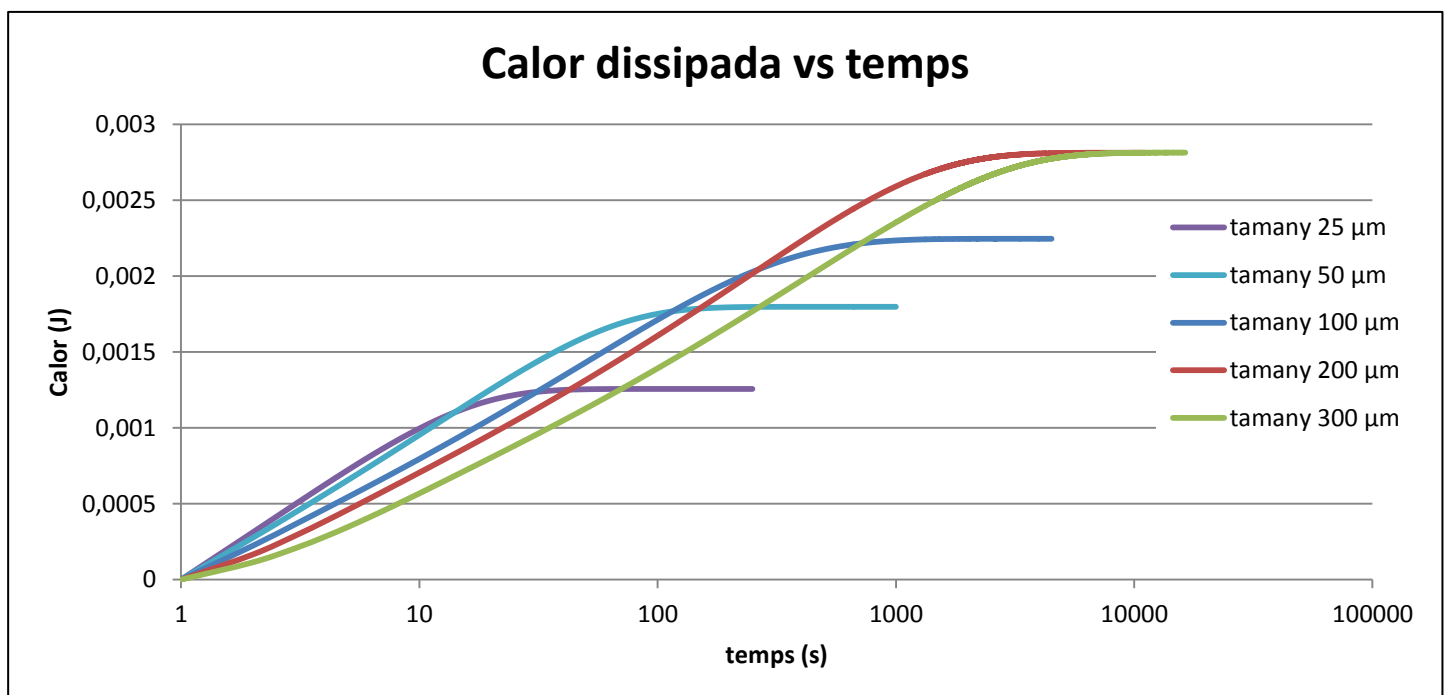


Figura 4.7: Calor dissipada per efecte Joule en diferents casos d'estudi

### 4.3.3 Entropia generada

En aquest punt es presenta la evolució de les entropies.

D'acord a les fórmules presentades anteriorment, s'obtenen dos tipus d'entropia: entropia generada per l'Efecte Joule i entropia generada per reacció; cadascuna amb el seu perfil de corba.

#### 4.3.3.1 Entropia generada per l'Efecte Joule

La corba d'Entropia per Efecte Joule presenta el següent perfil:

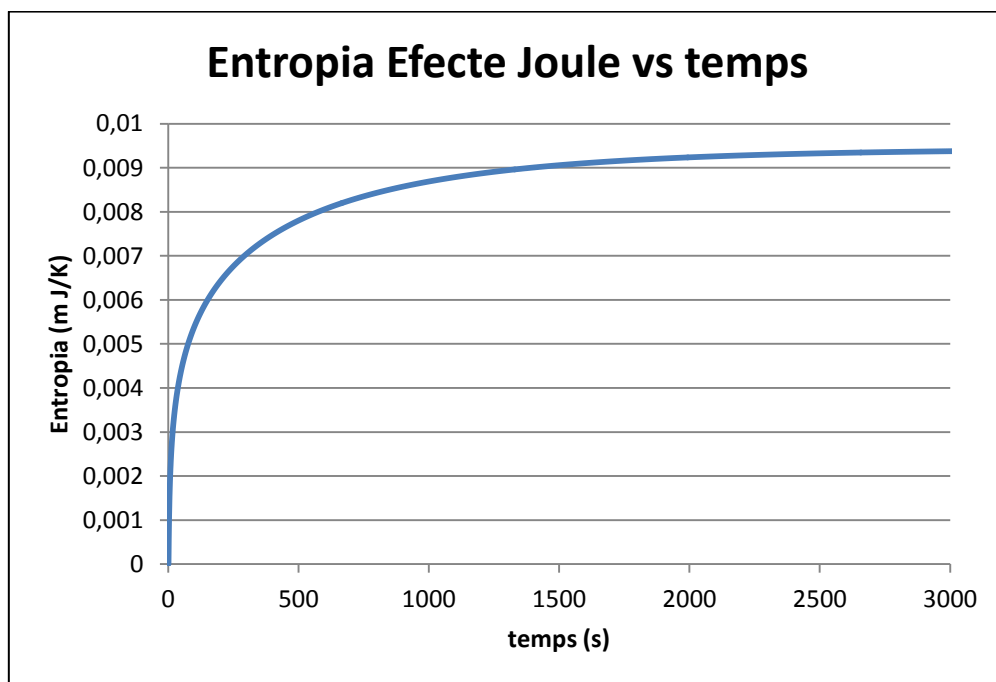


Figura 4.8: Model de corba d'Entropia generada per efecte Joule (unitats en mJ/K) respecte el temps

Posant diversos casos conjuntament, s'obté la gràfica de la Figura 4.9.

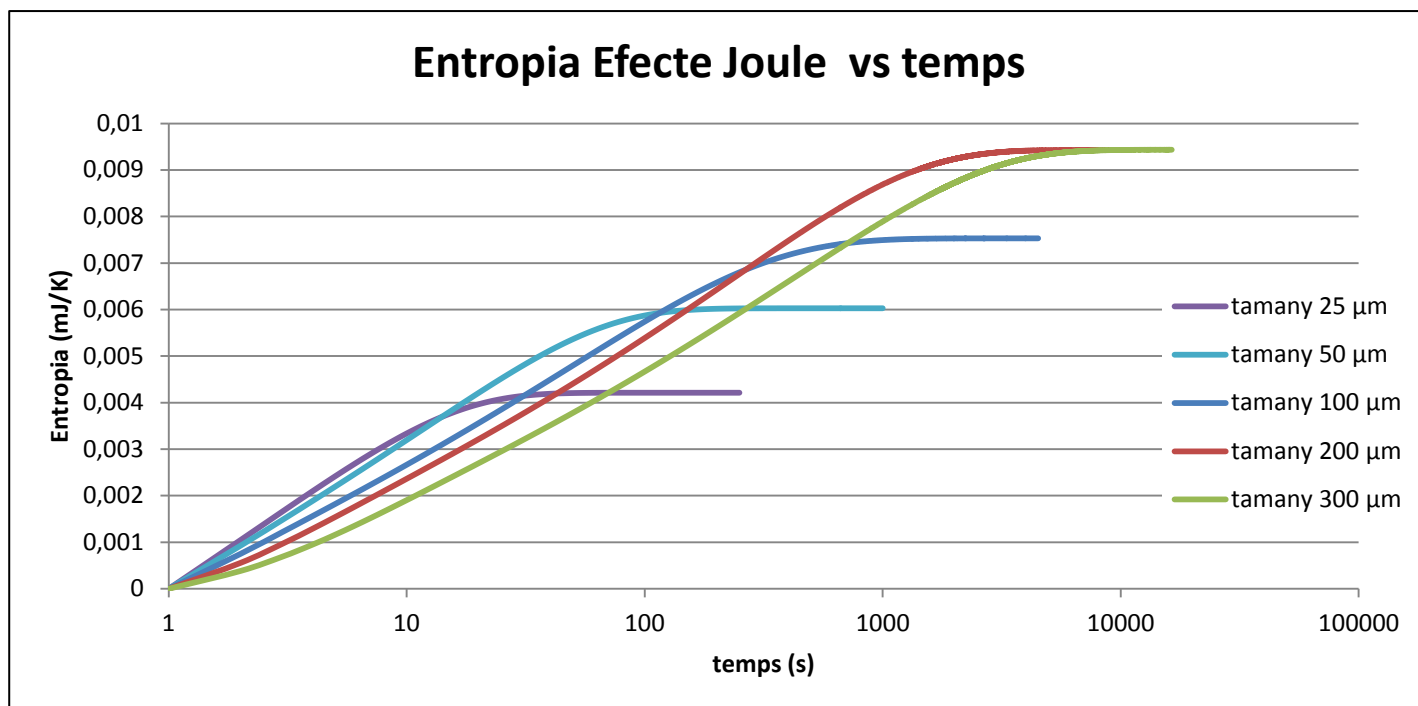


Figura 4.9: Entropia generada per efecte Joule (unitats en mJ/K) en diferents casos d'estudi

#### 4.4.3.2 Entropia generada per reacció

La corba d'entropia per reacció presenta el següent perfil:

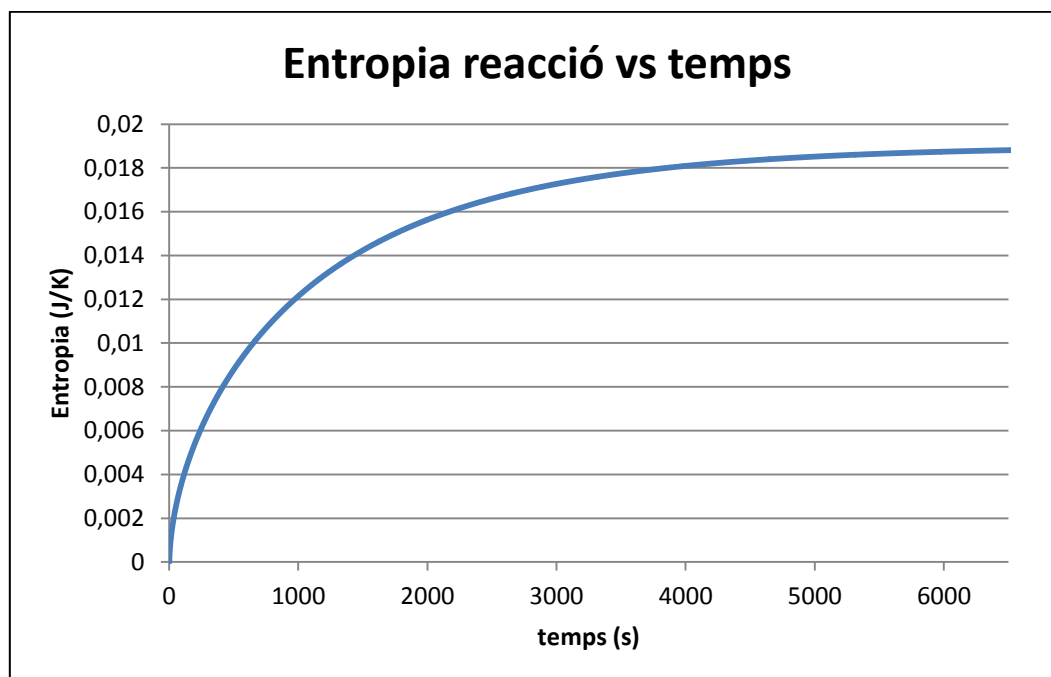


Figura 4.10: Model de corba d'Entropia generada per reacció respecte el temps

Posant diversos casos conjuntament, s'obté la gràfica de la Figura 4.11.

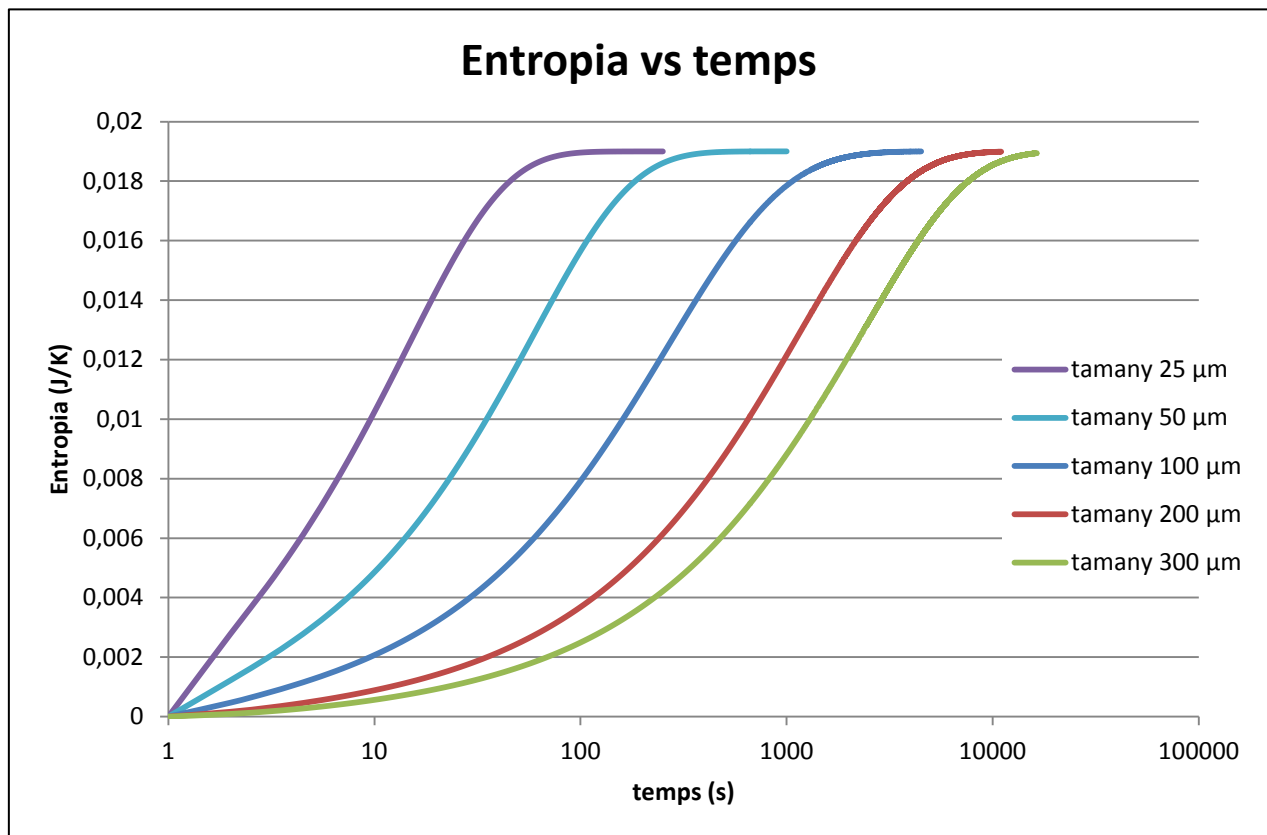


Figura 4.11: Entropia generada per reacció en diferents casos d'estudi

Si es comparen les magnituds entre les dos entropies, s'observa que la Entropia generada per Efecte Joule és mínima comparada amb la que és produïda per reacció. Així doncs, es pot considerar menyspreable, la Entropia generada per Efecte Joule.

A continuació, a l'Apartat 4.4, es mostren les regressions obtingudes en totes les simulacions realitzades.

## 4.4 Regressió dels resultats

En aquest apartat es mostren les regressions de totes les simulacions realitzades. La taula dels valors obtinguts està present en l'Annex B.

En primer lloc s'estudia la evolució de la capacitat, que es calculava fent la integral de la corba d'intensitat (Figura 4.4) aplicant la teoria presentada en l'apartat 1.1.6.1 Coulombimetria potencioestàtica.

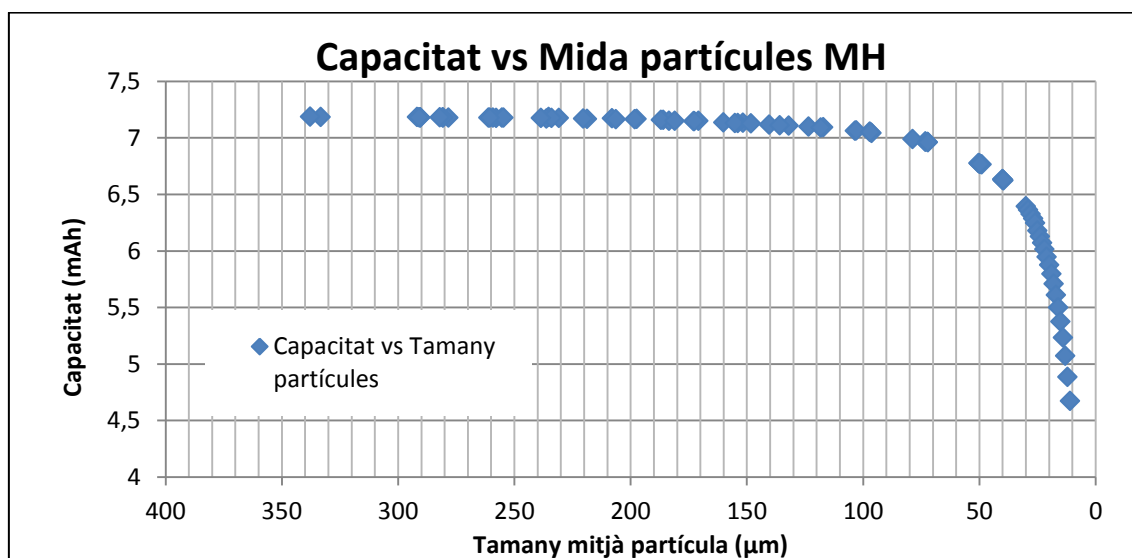


Figura 4.12: Tendència de la capacitat de la cel·la electroquímica respecte el tamany mitjà de les partícules d'MH

Si es recullen les intensitats màximes (pic d'intensitat de la Figura 4.4) en una sola gràfica, s'obté la regressió il·lustrada en la Figura 4.13.

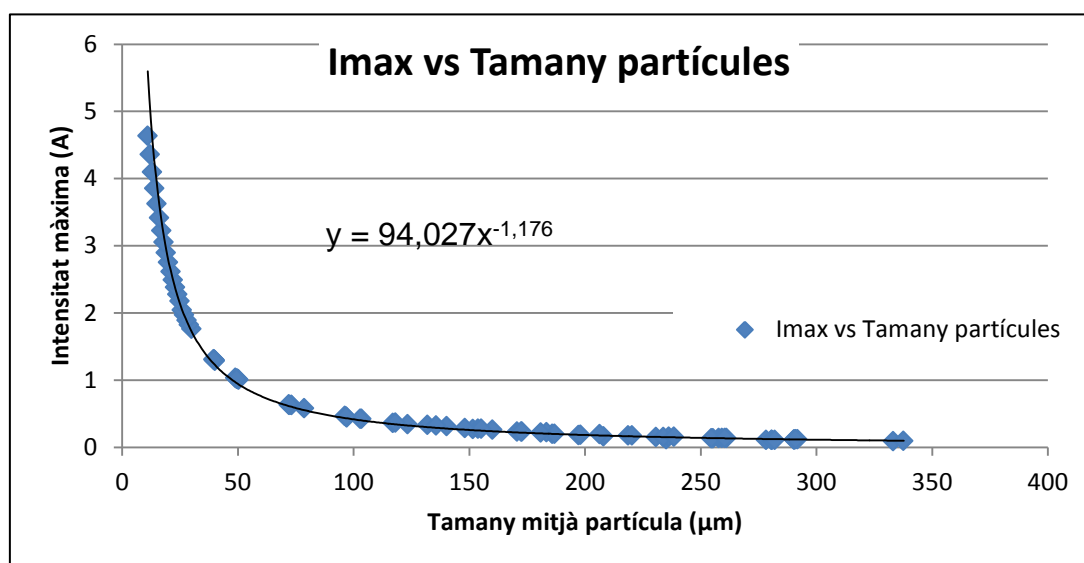


Figura 4.13: Tendència de la Intensitat màxima de la cel·la electroquímica respecte el tamany mitjà de les partícules d'MH

Es representa també la Capacitat respecte el pic d'Intensitat. Aquesta expressió serà important més endavant per obtenir la expressió aproximada de la corba que formen la Capacitat respecte la mida de les partícules (Figura 4.12).

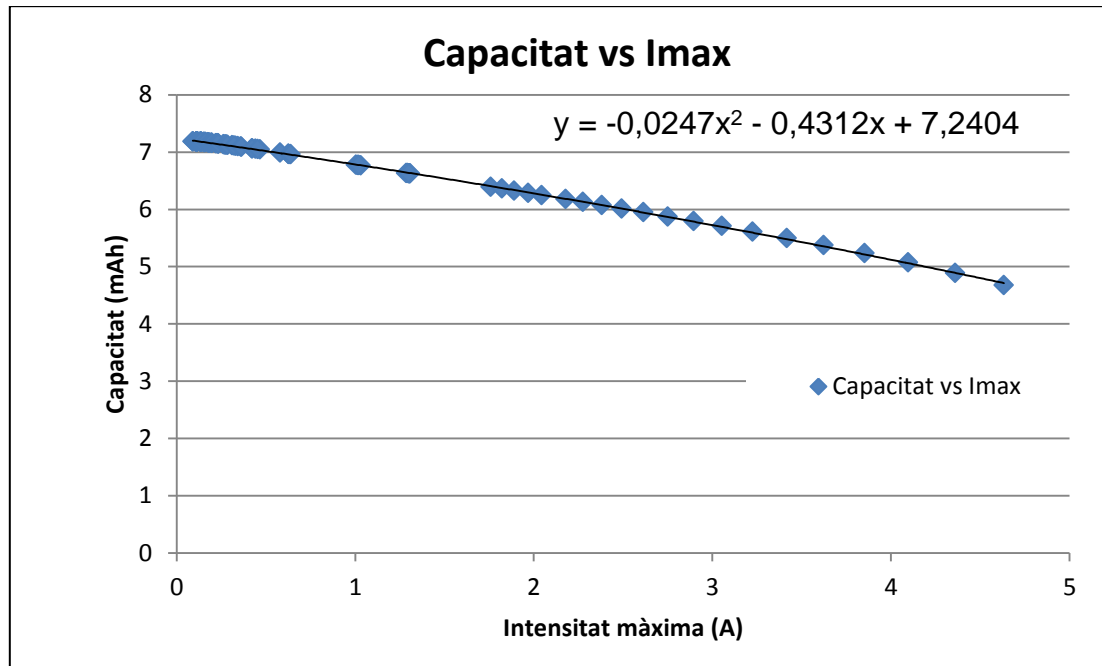


Figura 4.14: Corba de tendència en la relació entre capacitat i intensitat màxima

Prenent com a base la Figura 4.7, es recull la calor dissipada final de tots els casos simulats i s'obté la següent gràfica:

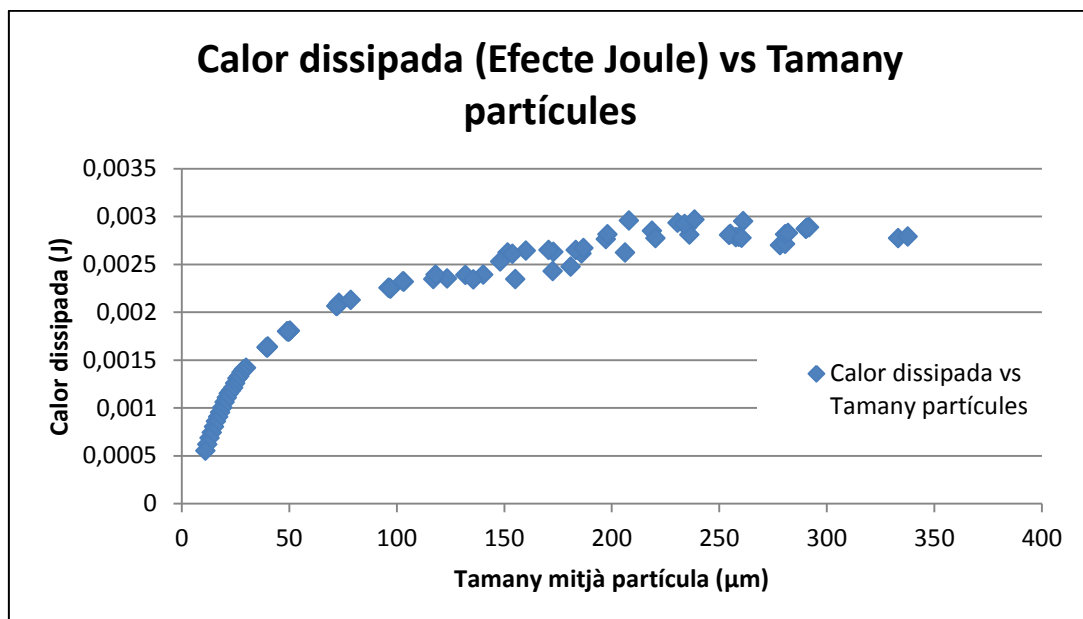


Figura 4.15: Tendència de la calor dissipada respecte el tamany mitjà de les partícules d'MH

Prenent com a base la Figura 4.9, es recull la entropia total final generada per Efecte Joule de tots els casos simulats i s'obté la següent gràfica:

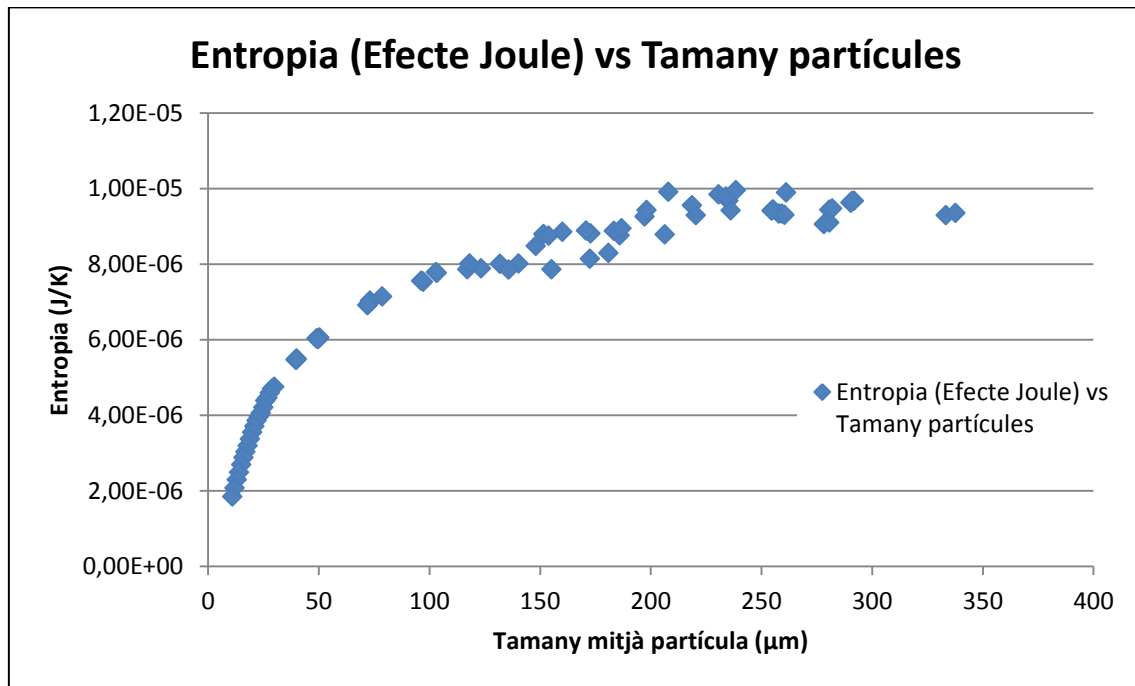


Figura 4.16: Tendència de la entropia generada per efecte Joule respecte el tamany mitjà de les partícules d'MH

Quan quasi tots els àtoms d'hidrogen han reaccionat amb l'electròlit, ja no es genera més entropia.

En el moment que la variació d'entropia és inferior al 0.0001%, es pot considerar que la bateria s'ha descarregat completament.

La Figura 4.17 pretén mostrar aquest moment, en que ja no hi ha més difusió ni es genera més entropia.



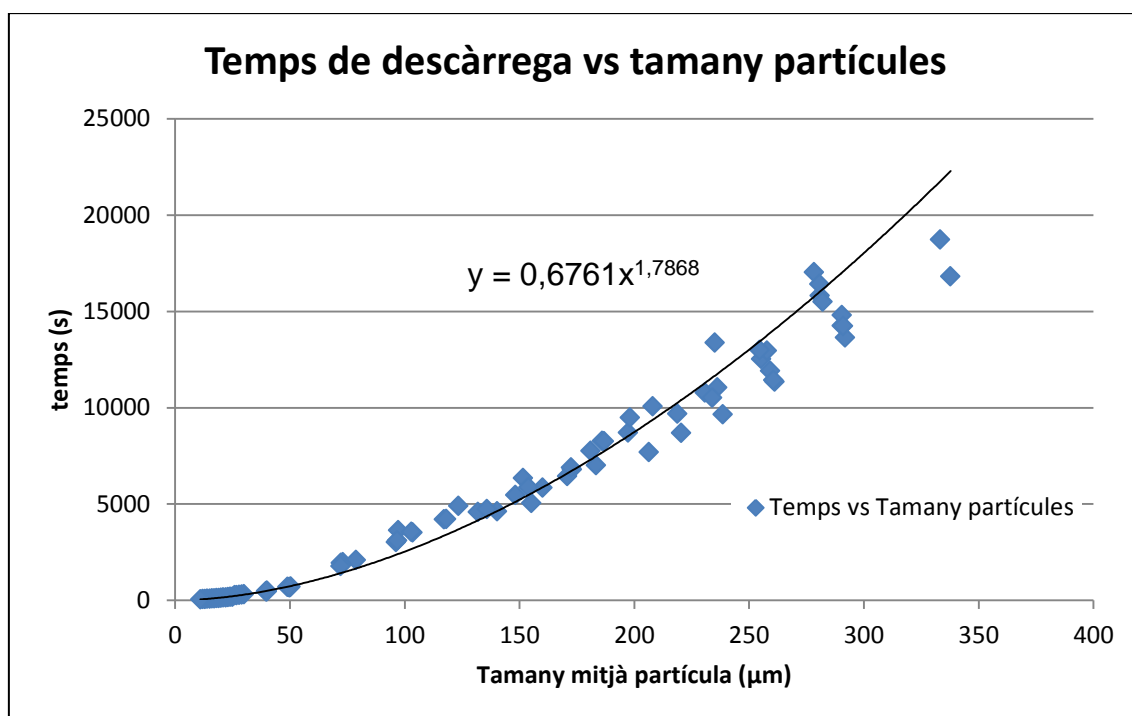


Figura 4.17: Tendència entre el temps de descàrrega i el tamany mitjà de les partícules d'MH

## CAPÍTOL 5. DISCUSSIÓ DELS RESULTATS

En aquest capítol s'analitzen els resultats obtinguts en el capítol anterior. Es buscaran relacions entre les diferents magnituds i així després poder arribar a la conclusió de si l'entropia generada pot ser un bon mètode per determinar l'envelliment en les bateries.

En primer lloc s'analitza la resposta temporal de l'ànode.

- En la Figura 4.4, s'observa que la tendència de la caiguda de la intensitat és idèntica que la observada en una Coulombimetria potencioestàtica (Figura 1.6 - Apartat 1.1.6.1).
- Quant a la variació de les intensitats, la calor dissipada i la entropia respecte el temps, en les gràfiques que combinen diversos casos en una gràfica (Figura 4.5, Figura 4.7, Figura 4.9 i Figura 4.11) , s'observen els següents fenòmens:
  - En la Figura 4.5 s'observa que com més petit és el tamany mitjà de la partícula, més intensitat hi ha al principi, però també decau molt abans, i és que com més petites siguin les partícules, més ràpid difonen i més aviat es descarrega la bateria.
  - En la Figura 4.7 s'observa el següent fenomen: com menor el tamany mitjà de les partícules, més ràpid és el creixement però al final s'estabilitza molt abans i s'allibera menys calor que si la mida mitjana de les partícules és major.
  - En la Figura 4.9 s'observa el mateix fenomen amb la entropia generada per Efecte Joule que amb la calor alliberada per Efecte Joule.
  - En la Figura 4.11 la entropia alliberada per reacció, un cop la bateria s'ha descarregat, és idèntica en tots els casos. A diferència dels casos anteriors, l'únic que varia és el creixement d'aquesta, que com menor és el tamany mitjà de les partícules d'MH, més ràpid s'assolirà el valor final d'entropia. Aquesta entropia, a diferència de la generada per Efecte Joule, depèn del temps.
  - La entropia per Efecte Joule, comparada amb la entropia per reacció, és tan petita que es considera menyspreable.

En segon lloc, quan es simulen tots els casos i s'estudia la regressió, s'observen noves tendències:

- La tendència de la intensitat màxima segons el tamany de la partícula (Figura 4.4), a priori era la següent: com més gran sigui les partícules, més baixa serà la intensitat. La Figura 4.13 confirma aquesta propietat, on la tendència és d'una corba hiperbòlica. Això, no implica que la relació entre capacitat i el tamany mitjà de les partícules MH sigui la mateixa.
- De la figura 4.12 s'obté el següent:
  - La gràfica té una tendència de mantenir-se pràcticament constant des de la mida màxima fins la mida de  $100\mu\text{m}$  de mitjana. La tendència és de caiguda asimptòtica, que la capacitat decau bruscament a mesura que s'assoleixen valors de mida propera al valor 0.
  - Existeixen unes mides òptimes o ideals de de les partícules MH. Aquesta mida va des dels  $325\mu\text{m}$  fins els  $100\mu\text{m}$ , rang en el qual la bateria no presenta pèrdua de capacitat.
  - D'acord amb els punts anteriors, aquests fenòmens relacionen directament l'envelliment de la bateria amb la mida de les partícules MH.
- Les Figures 4.15 i 4.16 tenen una tendència de creixent que a partir d'un tamany mitjà de partícula proper als  $125\mu\text{m}$  presenta una forma peculiar: una ona que creix i, a mesura que avança, els valors són més dispersos.
- La Figura 4.17 està directament relacionada amb la Figura 4.11: la entropia de reacció (depèn del temps) és sempre constant i la Figura 4.15 mostra aquesta relació entre el temps necessari de descàrrega i la mida mitjana de les partícules MH.  
La tendència és una corba de creixement potencial que, a mesura que avança, els seus valors es van dispersant.

## 5.1 Model d'envelliment

Un model d'envelliment és aquell que permet comparar certs paràmetres amb el nombre de cicles. Aquests paràmetres que es poden comparar amb els cicles són la mida de les partícules d'MH, la capacitat perduda o bé el temps de descàrrega.

A partir dels resultats obtinguts, es planteja un model d'envelliment de la bateria que pugui relacionar la mida mitjana de les partícules MH amb el número de cicles.

Per generar un model d'envelliment es segueixen els següents passos:

1- Combinar les corbes de les Figures 4.13 i 4.14 per obtenir l'expressió aproximada de la corba que presenta la Figura 4.12 (veure Figura 5.1). Aquesta expressió de la corba facilita poder extrapolar els demés paràmetres.

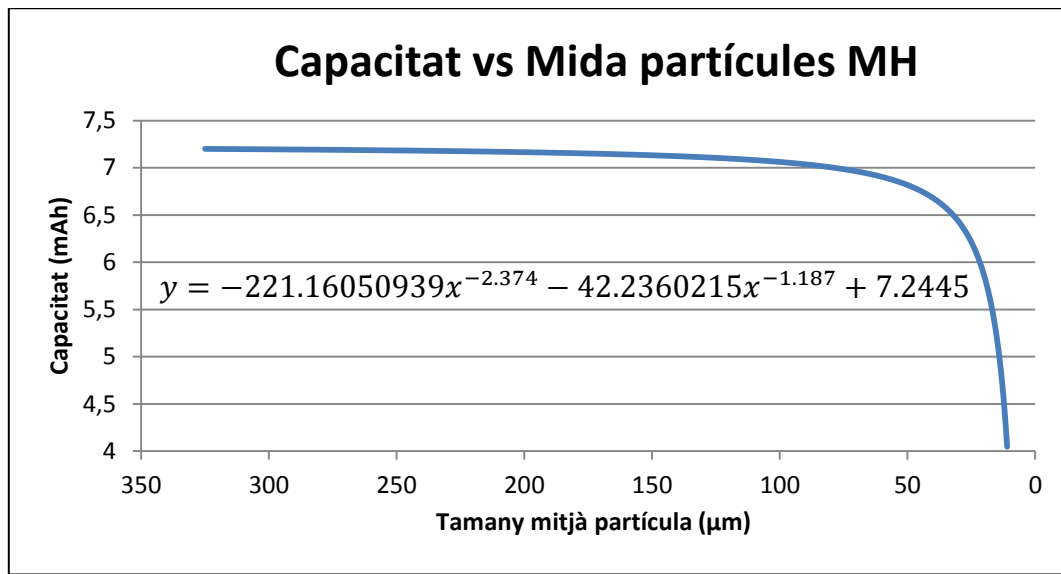


Figura 5.1: Expressió matemàtica de la Figura 4.12

2- Convertir l'eix de Capacitat (mAh) a Capacitat (%), capaç de relacionar la mida de les partícules d'MH amb la pèrdua percentual de la capacitat.

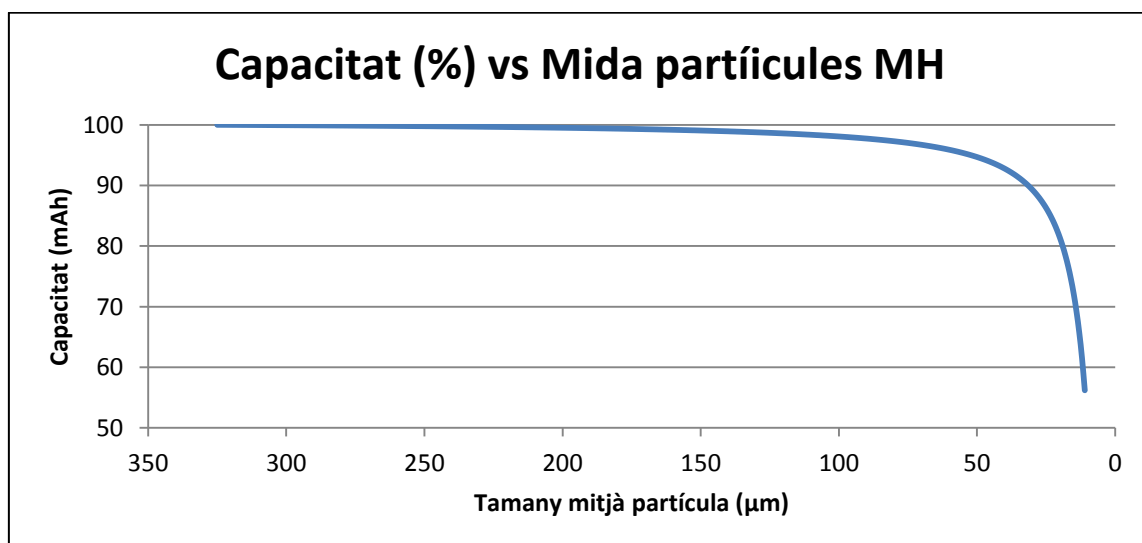


Figura 5.2: Relació entre mida de partícules MH amb la pèrdua percentual de la capacitat

3- Plantejar un model que defineixi la pèrdua de capacitat a través del nombre de cicles.

Es poden plantejar diversos models.

Un exemple pot ser el següent:

- Pèrdua de capacitat lineal
- Caiguda de capacitat del 100% al 80% en 500 cicles
- Objectiu: obtenir la corba que relaciona la mida de les partícules MH amb el nombre de cicles

Un altre plantejament possible pot ser relacionar directament la mida de les partícules MH amb el nombre de cicles.

Es selecciona el primer model plantejat i se'n desprèn la Taula 5.1 i també la Figura 5.3.

**Taula 5.1.** Quantitat de capacitat (%) a través del nombre de cicles aplicant una caiguda del 0.04% de capacitat per cicle

% Capacitat	Cicles
100	0
99,96	1
99,92	2
99,88	3
99,84	4
99,8	5
99,76	6
...	...

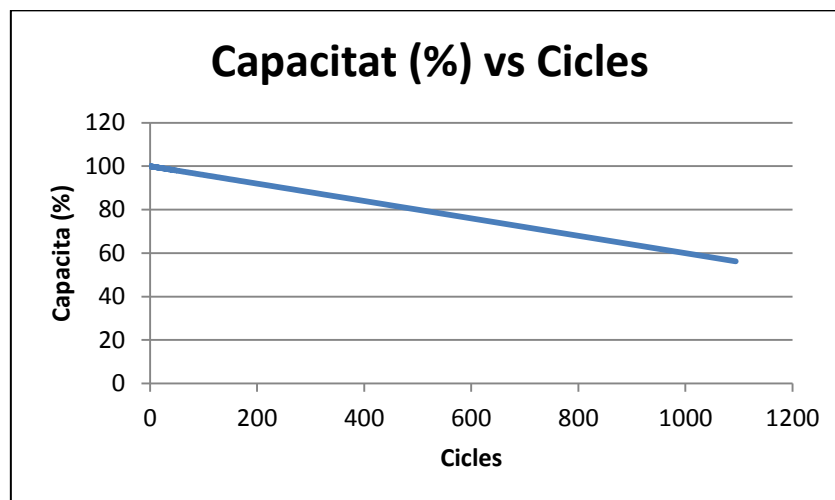


Figura 5.3: Model plantejat de pèrdua de capacitat respecte el nombre de cicles

4- Realitzar una aproximació numèrica que relacioni la fórmula de la corba de la Figura 5.1 amb els valors de la Taula 5.1.

S'obté la següent gràfica:

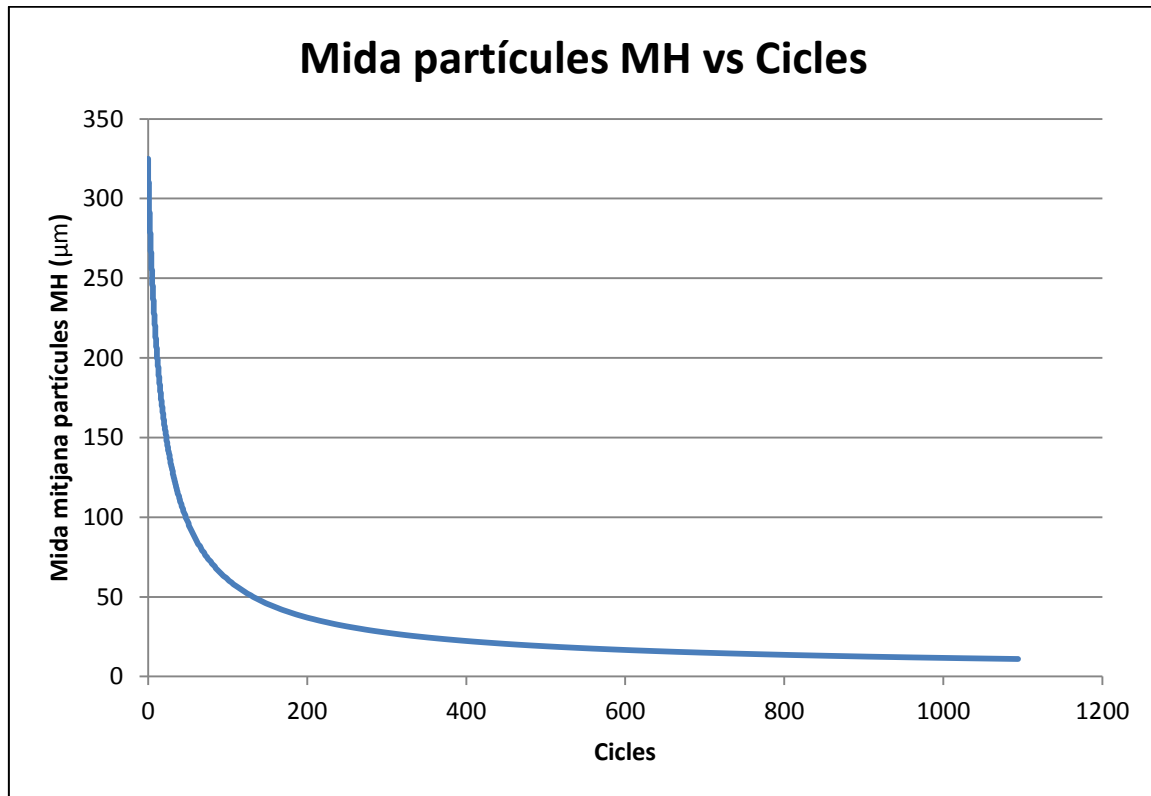


Figura 5.4: Model d'envelliment hipotètic que relaciona Mida partícules MH amb Cicles, suposant una pèrdua lineal de la capacitat per cicle

Amb aquest model de pèrdua lineal de la capacitat, s'observa que la mida òptima, que va dels 325µm als 100µm de diàmetre de les partícules MH, només dura 50 cicles.

La ràpida decaiguda de la mida de les partícules d'HM, quan tenen la mida òptima, sorprèn a primera vista.

Aquest comportament és d'esperar doncs es desprèn del model de pèrdua de capacitat lineal plantejat. I és que si la Figura 5.3 es canvia l'eix X en escala logarítmica, s'obté una corba quasi idèntica que la Figura 5.2.

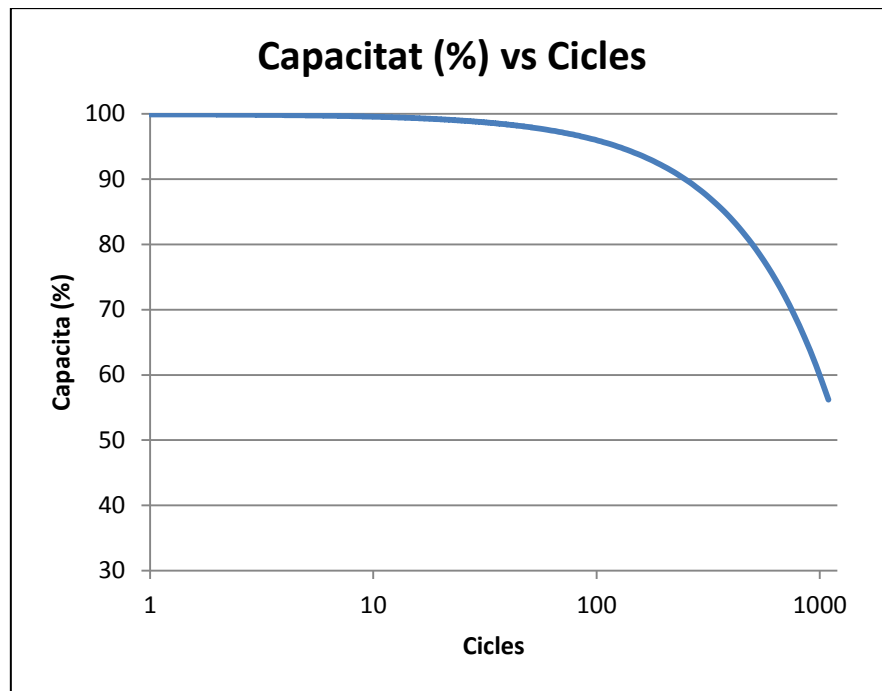


Figura 5.5: Model plantejat de pèrdua de capacitat respecte el nombre de cicles amb escala logarítmica

5- Combinar les Figures 5.2 i 4.17 per estimar el temps de descàrrega respecte el nombre de cicles.

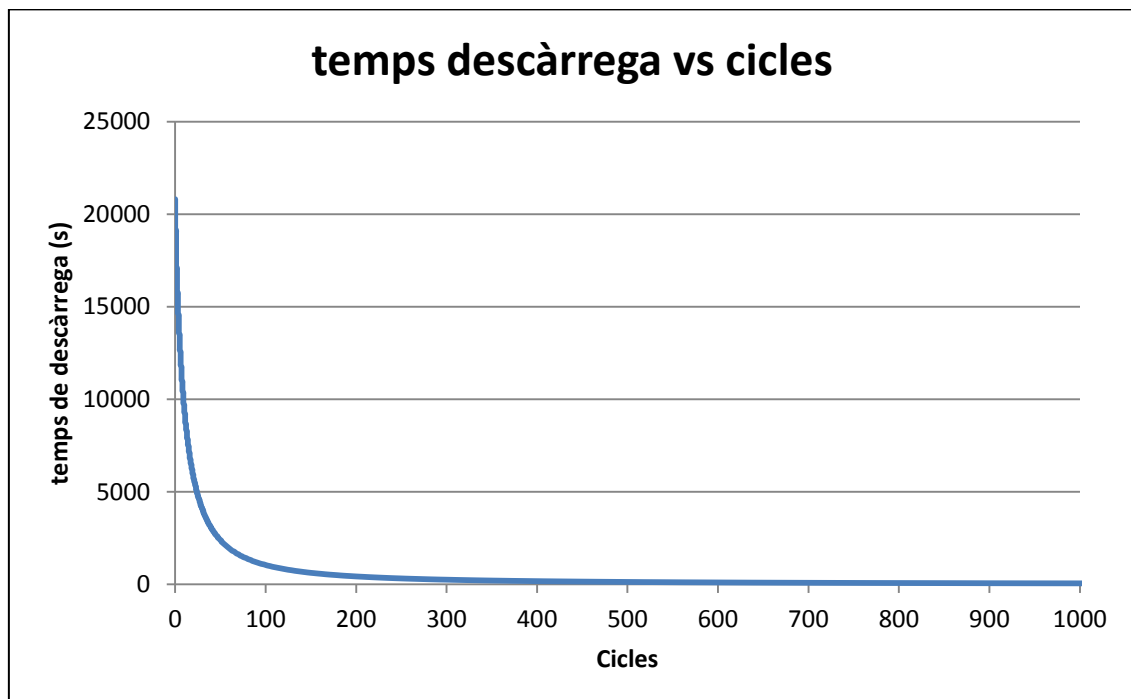


Figura 5.6: Model d'envelliment que relaciona el temps de descàrrega amb el nombre de cicles

La corba del temps presenta una forma de caiguda abrupta en el temps de descàrrega als primers cicles.

Cal recordar que el model plantejat fins ara aplica una condició d'estudi: aplicar una descàrrega de la bateria amb Coulombimetria potencioestàtica, d'aquí la manera que decau tan ràpidament.

L'anàlisi de les figures 5.2, 5.5 i 5.6 porta als resultats finals:

*La bateria, quan és sotmesa a N cicles d'ús, presenta els següents fenòmens:*

- a) Reducció de la mida mitjana de les partícules MH. Les partícules d'hidrur metàl·lic es trenquen i es redueix la mida mitjana, però sempre es manté la relació de quantitat d'MH d'un 30% respecte l'elèctrode negatiu.*
- b) Reducció de la capacitat (mAh).*
- c) Reducció del temps de descàrrega.*

Un cop presentades totes les discussions adients, és hora d'introduir les conclusions.



## CAPÍTOL 6. CONCLUSIONS I TREBALLS FUTURS

Envers els resultats obtinguts, es presenten els següents punts:

1. La corba de caiguda d'intensitat té exactament el mateix perfil que en un estudi de coulombimetria potenciostàtica, per tant, el plantejament del model presentat és correcte.
2. L'estudi entre l'envelliment d'una bateria i l'estudi de la simulació de la estructura interna de l'elèctrode negatiu té relació directa: com més petites són les partícules d'MH, menys capacitat (mAh) té la bateria.
3. Quant a l'estudi de l'entropia, aquest treball demostra que la entropia no depèn de la mida de les partícules, sinó del temps de descàrrega: com més petites siguin les partícules d'MH, la bateria generarà entropia en molt poc temps, mentre que en partícules més grans, la entropia total s'anirà generant més lentament. Al final, la quantitat d'entropia màxima (segons les simulacions) no variarà.
4. Es demostra a través de les simulacions que l'estudi de la capacitat és un altre mètode per conèixer l'envelliment de la bateria. A la pràctica, aquest no és un mètode del tot eficaç ja que no es veuen canvis significatius en la capacitat fins a una certa quantitat de cicles de càrrega-descàrrega.
5. A partir de la entropia, es busca l'instant de temps que ja no se'n genera més. Així doncs, un bon mètode per conèixer l'envelliment de la bateria és relacionar el número de cicles amb el temps de descàrrega.

L'objectiu final és que en un futur es pugui treballar en una simulació en 3D, com a millora de l'estudi fet en aquest Treball de Fi de Grau, combinant amb una sèrie de proves amb bateries reals, estudiant la porositat i com aquesta afecta a la capacitat, la entropia i el temps de descàrrega (ja més complicat). Es podria complementar tot en un i comprovar si el mètode de la simulació és eficaç, de tal manera que es podria predir l'envelliment d'una bateria amb només fer-li unes quantes proves.

L'estudi de les bateries elèctriques és molt complex i encara queda molt per recórrer. La seva necessitat és tan vital que en poc temps, molts més estudis com aquest s'aniran realitzant, de manera que, tan de bo, aquest treball es converteixi en una ajuda per als estudis futurs.



## BIBLIOGRAFIA

- [1] Miró Jané, P., *Electro-Thermal Modeling of Electrochemical Batteries*, 2017
- [2] Paxton, B.K., *Mathematical Modeling of the Nickel/Metal Hydride Battery System*, 1995.
- [3] Britz, D. & Strutwolf, J., "Capítol 12: Dos (l tres) dimensions", *Digital Simulation in Electrochemistry*, 4a Edició, Springer, 2016.
- [4] William Hill, J. & Kolb, D. K. , "Capítol 8: Oxidació i Reducció", *Química para el nuevo milenio*, 4a Edició, Pearson Prentice Hall, 2000.
- [5] <https://www.ck12.org/physics/chemical-and-solar-cells/lesson/Chemical-and-Solar-Cells-MS-PS/>
- [6] <https://insideevs.com/panasonic-teslas-battery-partner-upcoming-ev-battery-breakthroughs/>
- [7] Jaeshin Yi, Ui Seong Kim, Chee Burm Shin, Taeyoung Han and Seongyong Park, "Three-Dimensional Thermal Modeling of a Lithium-Ion Battery Considering the Combined Effects of the Electrical and Thermal Contact Resistances between Current Collecting Tab and Lead Wire", 2013.
- [8] [https://en.wikipedia.org/wiki/Solid-state\\_battery](https://en.wikipedia.org/wiki/Solid-state_battery)
- [9] Jiawen Han, "Electrochemical Properties of Metal Hydride Electrodes", 2010.
- [10] [https://es.wikipedia.org/wiki/Bater%C3%ADa\\_el%C3%A9ctrica](https://es.wikipedia.org/wiki/Bater%C3%ADa_el%C3%A9ctrica)
- [11] <https://qnovos.com/what-happens-after-80-percent/>
- [12] <https://es.wikipedia.org/wiki/Coulombimetr%C3%ADa>
- [13] [https://chem.libretexts.org/LibreTexts/Northeastern/11%3A\\_Electrochemical\\_Methods/11.3%3A\\_Coulometric\\_Methods](https://chem.libretexts.org/LibreTexts/Northeastern/11%3A_Electrochemical_Methods/11.3%3A_Coulometric_Methods)
- [14] [https://es.wikipedia.org/wiki/Segundo\\_principio\\_de\\_la\\_termodin%C3%A1mica](https://es.wikipedia.org/wiki/Segundo_principio_de_la_termodin%C3%A1mica)
- [15] <https://es.wikipedia.org/wiki/Entrop%C3%ADa>
- [16] <https://lidiadonlaquimica.wordpress.com/2015/06/30/la-entropia-molar-y-el-tercer-principio-de-la-termodinamica/>
- [17] [https://chem.libretexts.org/Textbook\\_Maps/General\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Map%3A\\_Chemistry%3A\\_The\\_Central\\_Science\\_\(Brown\\_et\\_al.\)/19%3A\\_Chemical\\_Thermodynamics/19.4%3A\\_Entropy\\_Changes\\_in\\_Chemical\\_Reactions](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/General_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Chemistry%3A_The_Central_Science_(Brown_et_al.)/19%3A_Chemical_Thermodynamics/19.4%3A_Entropy_Changes_in_Chemical_Reactions)

- [18] De Vidts, P., Delgado, J. & White, R.E., “Mathematical Modeling for the discharge of a Metal Hydride Electrode”, 1995.
- [19] <https://www.ifam.fraunhofer.de/en/Profile/Locations/Dresden/HydrogenTechnology/hydrides/applications-of-metal-hydrides.html>
- [20] [https://es.wikipedia.org/wiki/Reacci%C3%B3n\\_controlada\\_por\\_difusi%C3%B3n](https://es.wikipedia.org/wiki/Reacci%C3%B3n_controlada_por_difusi%C3%B3n)
- [21] [https://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physik\\_tp/lectures/ws\\_2016-2017/num\\_methods\\_i/heat.pdf](https://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physik_tp/lectures/ws_2016-2017/num_methods_i/heat.pdf)
- [22] <https://es.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/38088-diffusion-in-1d-and-2d?requestedDomain=true>
- [23] Dean, John A., *Lange's Handbook of Chemistry*, 12a Edició.; McGraw-Hill: New York, New York, 1979.
- [24] Ohlendorf, D. & Flotow, H. E., “Experimental heat capacities of LaNi<sub>5</sub>, LaNi<sub>5</sub>H<sub>0.36</sub>, and LaNi<sub>5</sub>H<sub>6.39</sub> from 5 to 300°K”, 1980.
- [25] Ping Chen & Min Zhu, “Recent Progress in Hydrogen Storage”, 2008.
- [26] Banerjee, J., McPhee, J., Gossens, P. & Thanh, S., “Physics-Based Models, Sensitivity Analysis, and Optimization of Automotive Batteries”, 2014.



## **ANNEXOS**

# ANNEX A. CODI DEL PROGRAMA

## A.1. Main Program

```
%% CODI PRINCIPAL

clear all
close all
gruix=450;
altura=2000;

desv=30;
mitj = 300;
percentarea=30;
Cmax_H_MH=0.1;
time=18000;
D=0.00000002;
conductivitatE=0.63388;
densitatelectrolit=1.2956;
Cpe=3.2;
Tref=298.15;
S0=422.12312;

%en micrometres
%en micrometres. Per simplificar. Llavors,
...el total d'una placa serà fins que faci
...3cm
%desviació
%mitjana diametre partícula en micrometres
% 30% de l'àrea de l'ànode serà MH
%mols d'H en cm2
%segons
%cm^2/s
%Siemens/cm
%g/cm3
%J/gK

% J/(mol·K) Generació d'entropia en la
...reacció de l'ànode

%genero la llista de les partícules ja distribuïdes amb les seves dades
particlelist=particules(gruix,altura,desv,mitj,percentarea);

%genero la segona llista amb les dades de difusió
%l'apartat particlelist2.difussio em diu la concentració de cada partícula
%en el temps.
particlelist2=particules2(particlelist,time,D);

%crido la funció que em retornarà la intensitat de les partícules i la
%total en el temps
intensitats1=intensitats(particlelist2,time,Cmax_H_MH);
%Plotejar la gràfica de la Intensitat en el temps
t=1:time;
figure
plot(t,intensitats1.total);

%Crido la funció que em retornarà les potències
Potencies=potencies(intensitats1,particlelist,conductivitatE,time);

%Crido la funció que em retornarà la calor dissipada per efecte Joule
Heat=efectejoule(Potencies,time);
figure
plot(t,Heat.Qtotaltemps);
```

```

%Crido la funció que em retornarà la entropia
[Entropia,entropiajoule,entropiareaccio]=entropia(densitatelectrolit,Cpe,pa
rticlelist,Heat,Tref,time,particlelist2,Cmax_H_MH);
figure
plot(t,Entropia.totalentemps);
%Busco el temps en que entropia s'estabilitza, quan ja no hi han més
...reaccions
i=1;
temps=0;
while(i<=time)
    if((Entropia.totalentemps(i+1)-
Entropia.totalentemps(i))/Entropia.totalentemps(i+1)<=0.000001)
        temps=i;
        i=time;
    end
    i=i+1;
end

%Capacitat de la bateria
n=1;
capacitat=0;
while(n<=temps)
    capacitat=capacitat+intensitats1.total(n);

    n=n+1;
end

%Genero el vector de resultats finals
[m,n]=size(particlelist);
i=1;
suma=0;
while(i<=n)
    suma=suma+particlelist(i).diametre;
    i=i+1;
end
media=suma/n;

valors(1)=media;
valors(2)=intensitats1.total(2);
valors(3)=capacitat;
valors(4)=Heat.Qtotaltemps(temps);
valors(5)=entropiajoule(temps);
valors(6)=entropiareaccio(temps);
valors(7)=Entropia.totalentemps(temps);
valors(8)=temps;

%tamany mitjà de les partícules
%%intensitat màxima
%%capacitat de la bateria
%%Calor total dissipada
%%Entropia total per efecte joule
%%Entropia total per reacció
%%Entropia total dissipada
%%Temps per a que acabi tota la
...difusió

```



## A.2. Function. Particules

```
function particlelist=particules(gruix,altura,desv,mitj,percentarea)
%%Codi que genera boles de distribució Gaussiana, les col·loca i genera la
... seva posició.

area=gruix*altura;
maxparticles=3000;

rng(0,'twister')
y = desv.*randn(maxparticles,1) + mitj; %generació de 3000 partícules

%creo un struct per guardar els valors que poc a poc aniré omplint
particlelist=struct('area',0,'diametre',0,'radi',0,'posx',0,'posy',0,'dist',
0);

% ara em toca seleccionar fins que assoleixin un % d'àrea
maxparticlesarea=(area*percentarea)/100;

for k=1:5
    out{k}=randperm(3000,3000);
end
%Para evitar repetir casos
prompt = 'Por favor, seleccione un número entero entre el 1 y el 5 : ';
azar=input(prompt);
randnums=out{azar};
%ara amb la llista alterada, anirem agafant partícules fins que arribin al
%límit impost, que és maxparticlesarea
diametre=0;
n=1;
area=0;
areal=0;
while(area<=maxparticlesarea)
    diametre=y(randnums(n));
    radi=(y(randnums(n)))/2;
    areal=pi*(radi)^2;
    area=area+areal;
    if(area<=maxparticlesarea)

particlelist(n)=struct('area',areal,'diametre',diametre,'radi',radi,'posx',0
,'posy',0,'dist',0);
        n=n+1;
    end
end

%Afegeixo una partícula del tamany restant
i=1;
total=0;
while(i<=length(particlelist))
    total=total+particlelist(i).area;
    i=i+1;
end
```

```

A=maxparticlesarea-total;
radi=sqrt(A/pi);
diametre=radi*2;
particlelist(n)=struct('area',A,'diametre',diametre,'radi',radi,'posx',0,'posy',0,'dist',0);

%ordeno els valors per facilitar la feina
n=1;
while(n<=length(particlelist))
    diametres(n)=particlelist(n).diametre;
    arees(n)=particlelist(n).area;
    radis(n)=particlelist(n).radi;
    n=n+1;
end
diametres=sort(diametres,'descend');
arees=sort(arees,'descend');
radis=sort(radis,'descend');
posx=zeros(1,length(diametres));
posy=zeros(1,length(diametres));

%Ara toca repartir les partícules dins de la zona d'estudi
bolas=ponbolas(altura,gruix,radis);

%Ara cal afegir les dades de la posició de cada bola.
%Considerem que el col·lector es troba a x=0, així, dist=posx.
n=1;
while(n<=length(radis))
    particlelist(n).area=arees(n);
    particlelist(n).diametre=diametres(n);
    particlelist(n).radi=radis(n);
    particlelist(n).posx=bolas(n,1);
    particlelist(n).posy=bolas(n,2);
    particlelist(n).dist=bolas(n,1);
    n=n+1;
end

end

```

### A.3. Function. Ponbolas

```
function bolas=ponbolas(alto,ancho,r)
circles = zeros(length(r) ,3);
bolas=zeros(length(r) ,3);
condition=0;
rng(0,'twister');

for i=1:length(r)
    %Flag which holds true whenever a new circle was found
    newCircleFound = false;
    %loop iteration which runs until finding a circle which doesnt
    ...intersect with previous ones
    while ~newCircleFound
        a = r(i);
        b = ancho-r(i);
        x = a+(b-a).*rand(1,1);
        %x = 0 + (ancho)*rand(1);
        c = alto-r(i);
        y = (c-a).*rand(1,1) + a;
        %calculates distances from previous drawn circles
        prevCirclesY = circles(1:i-1,1);
        prevCirclesX = circles(1:i-1,2);
        if(i>1)
            n=1;
            condition=0;
            while(n<=length(prevCirclesY))
                dist(i) = ((prevCirclesX(n)-x).^2+(prevCirclesY(n)-y).^2).^0.5;
                if dist(i)>=(r(i)+(r(n)))
                    condition=condition+1;
                end
                n=n+1;
            end
            end
            %if the distance is not too small - adds the new circle to the list
            cumple=0;
            if i>1 && (condition==length(prevCirclesY))
                cumple=1;
            end
            if (i==1 || cumple==1)
                %if
                newCircleFound = true;
                circles(i,:) = [y x r(i)];
                bolas(i,:)=[x y r(i)];
                circle(x,y,r(i));
            %end
        end
    end
    hold on
end
axis equal
axis([-400 ancho+400 0 2000]);
eixx = [0 0 ancho ancho 0];
eixy = [0 alto alto 0 0];
plot(eixx,eixy,'r','LineWidth',1)
end
```

## A.4. Function. Circle

```
function circle(x,y,r)
%x and y are the coordinates of the center of the circle
%r is the radius of the circle
%0.01 is the angle step, bigger values will draw the circle faster but
%you might notice imperfections (not very smooth)
ang=0:0.01:2*pi;
xp=r*cos(ang);
yp=r*sin(ang);
plot(x+xp,y+yp);
end
```

## A.5. Function. Particules2

```
function particlelist2=particules2(particlelist,time,D)
%Funció que em regenera de nou particlelist i per cada partícula em diu les
%seves dades en la difussió
particlelist2=struct('caracteristiques',[],'difussio',[]);
n=1;
while(n<=length(particlelist))
particlelist2(n).caracteristiques=particlelist(n);
n=n+1;
end

%passem tots els valors a cm
n=1;
while(n<=length(particlelist2))
particlelist2(n).caracteristiques.area=(particlelist2(n).caracteristiques.ar
ea)/100000000;
particlelist2(n).caracteristiques.diametre=(particlelist2(n).caracteristique
s.diametre)/10000;
particlelist2(n).caracteristiques.radi=(particlelist2(n).caracteristiques.ra
di)/10000;
particlelist2(n).caracteristiques.posx=(particlelist2(n).caracteristiques.po
sx)/10000;
particlelist2(n).caracteristiques.posy=(particlelist2(n).caracteristiques.po
sy)/10000;
particlelist2(n).caracteristiques.dist=(particlelist2(n).caracteristiques.di
st)/10000;
n=n+1;
end

%Posem les dades de la difussió per partícula a la llista

concentracions=struct('concentracions',[]);
n=1;
while(n<=length(particlelist2))
C=difussiodefinitiva(particlelist2(n).caracteristiques.diametre,time,D);
Concentracions(n).concentracions=C;
i=1;
while(i<length(C))
    total(i)=C(i).total;
    i=i+1;
end
particlelist2(n).difussio=total;
n=n+1;
end
end
```

## A.6. Function. Intensitats

```
function intensitats1=intensitats(particlelist2,time,Cmax_H_MH)
%funció que em dóna les intensitats en funció del temps

intensitatsllista=struct('carregues',[],'intensitats',[]);
arees=struct('molsH',0);
n=1;
while(n<=length(particlelist2))
    radi=particlelist2(n).caracteristiques.radi;
    arees(n).molsH=Cmax_H_MH*particlelist2(n).caracteristiques.area;
    n=n+1;
end

%per conèixer la intensitat primer necessito les càrregues en cada moment
carregues=zeros(1,time);
i=1;
while(i<=length(particlelist2))
    n=1;
    while(n<=time)
        carregues(n)=arees(i).molsH*96500*particlelist2(i).difussio(n);
        n=n+1;
    end
    intensitatsllista(i).carregues=carregues;
    i=i+1;
end

%intensitats
i=1;
while(i<=length(particlelist2))
    n=1;
    while(n<=time)
        if(n==1)
            intensitat(n)=0;
        else
            intensitat(n)=intensitatsllista(i).carregues(n-1)-
intensitatsllista(i).carregues(n);
        end
        n=n+1;
    end
    intensitatsllista(i).intensitats=intensitat;
    i=i+1;
end

%intensitat total en el temps
total=zeros(1,time);
n=1;
while(n<=time)
    i=1;
    intensitattemps=0;
    while(i<=length(particlelist2))
        intensitattemps=intensitattemps+intensitatsllista(i).intensitats(n);
        i=i+1;
    end
    total(n)=intensitattemps;
    n=n+1;
end
intensitats1=struct('total',[],'intensitatllista',intensitatsllista);
intensitats1.total=total;
end
```

## A.7. Function. Difussiodefinitiva

```
function Ct=difussiodefinitiva (Length,nt,vis)
nx=50; %Number of steps in space(x)
ny=50; %Number of steps in space(y)
dt=1; %Width of each time step
dx=Length/(nx-1); %Width of space step
dy=Length/(ny-1); %Width of space step(y)
x=0:dx:Length; %Range of x and specifying the grid points
y=0:dy:Length; %Range of y and specifying the grid points
u=zeros (nx,1); %Preallocating u
un=zeros (nx,1); %Preallocating un
UW=0; %x=0 Dirichlet B.C
UE=0; %x=L Dirichlet B.C
US=0; %y=0 Dirichlet B.C
UN=0; %y=L Dirichlet B.C
t=1:dt:nt;
%%
%%Initial Conditions: Concentració inicial en percentatge unitari
i=1;
n=1;
punts=zeros (2,1);
while (n<=nx)
    puntsbola (n) .punts=punts;
    n=n+1;
end

n=1;
while (i<=nx)
    j=1;
    while (j<=ny)
        pertenece= ((x(i)-Length/2)^2)+((y(j)-Length/2)^2);
        if (pertenece<=(Length/2)^2)
            punts (1)=i;
            punts (2)=j;
            puntsbola (n) .punts=punts;
            n=n+1;
            u (i,j)=1;
        else
            u (i,j)=0;
        end
        j=j+1;
    end
    i=i+1;
end

%%
%%B.C vector
bc=zeros (nx-2,ny-2);
bc (1,:) =UW/dx^2; bc (nx-2,:) =UE/dx^2; %Dirichlet B.Cs
bc (:,1) =US/dy^2; bc (:,ny-2) =UN/dy^2; %Dirichlet B.Cs
%%B.Cs at the corners:
bc (1,1) =UW/dx^2+US/dy^2; bc (nx-2,1) =UE/dx^2+US/dy^2;
bc (1,ny-2) =UW/dx^2+UN/dy^2; bc (nx-2,ny-2) =UE/dx^2+UN/dy^2;
bc=vis*dt*bc;
```

```

%Calculating the coefficient matrix for the implicit scheme
Ex=sparse(2:nx-2,1:nx-3,1,nx-2,nx-2);
Ax=Ex+Ex'-2*speye(nx-2); %Dirichlet B.Cs
Ey=sparse(2:ny-2,1:ny-3,1,ny-2,ny-2);
Ay=Ey+Ey'-2*speye(ny-2); %Dirichlet B.Cs
A=kron(Ay/dy^2,speye(nx-2))+kron(speye(ny-2),Ax/dx^2);
D=speye((nx-2)*(ny-2))-vis*dt*A;

%%
%Calculating the field variable for each time step
i=2:nx-1;
j=2:ny-1;
C=zeros(nx,ny);
n=1;
while(n<=nt)
    Ct(n).C=C;
    Ct(n).total=0;
    n=n+1;
end

%%
for it=0:nt
    un=u;
    %Implicit method:
    U=un;U(1,:)=[];U(end,:)=[];U(:,1)=[];U(:,end)=[];
    U=reshape(U+bc,[],1);
    U=D\U;
    U=reshape(U,nx-2,ny-2);
    u(2:nx-1,2:ny-1)=U;
    %Boundary conditions
    %Dirichlet:
    u(1,:)=UW;
    u(nx,:)=UE;
    u(:,1)=US;
    u(:,ny)=UN;
    Ct(it+1).C=u;
end

%calcular la concentració total en cada segon
Ctotal=[];

i=1;
while(i<=nt)
    k=1;
    total=0;
    while(k<=length(puntsbola))
        total=total+Ct(i).C(puntsbola(k).punts(1),puntsbola(k).punts(2));
        k=k+1;
    end
    Ctotal(i)=(total/length(puntsbola));
    i=i+1;
end

n=1;
while(n<=nt)
    Ct(n).total=Ctotal(n);
    n=n+1;
end

end

```



## A.8. Function. Potencies

```
function Potencies=potencies(intensitats1,particlelist,conductivitatE,time)
%llista de la resistència que tindrà cada partícula
R=resistencies(particlelist,conductivitatE);
potencies=struct('Ptemps',[]);
Potencies=struct('Ptotaltemps',[],'potenciesparticula',potencies);

%Per partícula
n=1;
while(n<=length(particlelist))
    total=0;
    Ptemps=zeros(1,time);
    i=1;
    while(i<=time)

Ptemps(i)=((intensitats1.intensitatllista(n).intensitats(i))^2)*R(n).resiste
ncia;
        i=i+1;
    end
    potencies(n).Ptemps=Ptemps;
    n=n+1;
end

%Global
n=1;
P=zeros(1,time);
while(n<=time)
    total=0;
    Ptemps=zeros(1,length(particlelist));
    i=1;
    while(i<=length(particlelist))
        Ptemps(i)=potencies(i).Ptemps(n);
        total=total+Ptemps(i);
        i=i+1;
    end
    P(n)=total;
    n=n+1;
end
Potencies.Ptotaltemps=P;
Potencies.potenciesparticula=potencies;

end
```

## A.9. Function. Resistencies

```
function R=resistencies(particlelist,conductivitatE)
R=struct('distancia',[],'resistencia',[]);
n=1;
while(n<=length(particlelist))
    R(n).distancia=(particlelist(n).dist)/10000;
    R(n).resistencia=R(n).distancia*(1/conductivitatE);
    n=n+1;
end
end
```

## A.10. Function. Efectejoule

```
function Heat=efectejoule(Potencias,time)

heat=struct('Qttotalparticula',0,'Qtemps',[]);
Heat=struct('Qttotal',0,'Qttotaltemps',[],'calorparticula',heat);

%Per partícula
n=1;
while(n<=length(Potencias.potenciasparticula))
    t=1;
    Qtemps=zeros(1,time);
    while(t<=time)
        k=1;
        total=0; %acumulatiu de potencia
        while(k<=t)
            total=total+(Potencias.potenciasparticula(n).Ptemps(k));
            k=k+1;
        end
        Qtemps(t)=total;
        t=t+1;
    end
    heat(n).Qtemps=Qtemps;
    heat(n).Qttotalparticula=Qtemps(time);
    n=n+1;
end
Heat.calorparticula=heat;

%Global
n=1;
while(n<=time)
    total=0;
    Qtemps=zeros(1,length(heat));
    i=1;
    while(i<=length(Qtemps))
        Qtemps(i)=heat(i).Qtemps(n);
        total=total+Qtemps(i);
        i=i+1;
    end
    Q(n)=total;
    n=n+1;
end
Heat.Qtotaltemps=Q;
Heat.calorparticula=heat;

%Total
n=1;
total=0;
while(n<=length(heat))
    total=total+heat(n).Qttotalparticula;
    n=n+1;
end
Heat.Qtotal=total;

end
```

## A.11. Function. Entropia

```
function
[Entropia,entropiajoule,entropiareaccio]=entropia(densitatelectrolit,Cpe,particlelist,Heat,Tref,time,particlelist2,Cmax_H_MH)

Entropia =
struct('reaccio',[],'efectejoule',[],'totalentemps',[],'Total',0);
boles=struct('particula',[],'totalentemps',[]);
corrent=struct('particula',[],'totalentemps',[],'TemperaturaZona',[]);
arees=struct('molsH',0);
n=1;
while(n<=length(particlelist2))
    radi=particlelist2(n).caracteristiques.radi;
    arees(n).molsH=Cmax_H_MH*particlelist2(n).caracteristiques.area;
    n=n+1;
end
%entropia de reacció en les boles MH
n=1;
while(n<=length(particlelist))
    i=1;
    total=0;
    while(i<=time)
        if(i==1)
            boles(n).particula(i)=(1-
particlelist2(n).difussio(i))*422.12312*arees(n).molsH)/6;
            total=total+boles(n).particula(i);
            boles(n).totalentemps(i)=total;
        else
            boles(n).particula(i)=(particlelist2(n).difussio(i-1)-
particlelist2(n).difussio(i))*422.12312*arees(n).molsH)/6;
            total=total+boles(n).particula(i);
            boles(n).totalentemps(i)=total;
        end
        i=i+1;
    end
    n=n+1;
end

%masses de la zona on hi ha corrent per cada partícula
n=1;
while(n<=length(particlelist))
    volumelectrolit(n)=pi*(particlelist(n).radi)*((particlelist(n).dist)-
(particlelist(n).radi));
    Melectrolit(n)=volumelectrolit(n)*densitatelectrolit; %en g
    n=n+1;
end
```

```

%temperatures de la zona on hi ha corrent per cada partícula
n=1;
while(n<=length(particlelist))
    i=1;
    while(i<=time)
        if(i==1)
            temperatura(i)=Tref;
        else
            temperatura(i)=temperatura(i-1)+(((Heat.calorparticula(n).Qtemps(i))-(Heat.calorparticula(n).Qtemps(i-1)))/(Melectrolit(n)*Cpe));
        end
        i=i+1;
    end
    corrent(n).TemperaturaZona=temperatura;
    n=n+1;
end

```

```

%entropia efecte joule
n=1;
while(n<=length(particlelist))
    i=1;
    while(i<=time)
        if(i==1)
            S=Heat.calorparticula(n).Qtemps(i)/temperatura(i);
            corrent(n).particula(i)=S;
        else
            S=(Heat.calorparticula(n).Qtemps(i)/temperatura(i)-Heat.calorparticula(n).Qtemps(i-1)/temperatura(i-1));
            corrent(n).particula(i)=S;
        end
        i=i+1;
    end
    n=n+1;
end

```

```

%acumulatiu entropia efecte joule
n=1;
while(n<=length(particlelist))
    i=1;
    suma=0;
    while(i<=time)
        suma=suma+corrent(n).particula(i);
        corrent(n).totalentemps(i)=suma;
        i=i+1;
    end
    n=n+1;
end

```

```

%total efecte joule i total reacció
n=1;
while (n<=time)
    i=1;
    suma=0;
    while (i<=length (particlelist))
        suma=suma+corrent (i) .totalentemps (n) ;
        i=i+1;
    end
    entropiajoule (n)=suma;
    n=n+1;
end

n=1;
while (n<=time)
    i=1;
    suma=0;
    while (i<=length (particlelist))
        suma=suma+boles (i) .totalentemps (n) ;
        i=i+1;
    end
    entropiareaccio (n)=suma;
    n=n+1;
end

%acumulatiu reacció i efecte Joule
n=1;
totaltemps=zeros (1,time);
while (n<=time)
    totaltemps (n)=entropiareaccio (n)+entropiajoule (n) ;
    n=n+1;
end

Total=totaltemps (time);

Entropia =
struct ('boles',boles, 'corrent',corrent, 'totalentemps',totaltemps, 'Total',Total);
end

```

## ANNEX B. TAULA DE VALORS DE LES SIMULACIONS

cas	Tamany programat	Desviació típica	Temps	Mitjana partícula	I <sub>max</sub>	Capacitat (C)	Calor dissipada	Entropia Efecte Joule	Entropia Reacció	Entropia total	temps final	Capacitat (mAh)
1	325	30	19000	333,299	0,0898176	25,858815	0,0027709	9,29E-06	0,0189	0,0189	18724	7,1830042
2	325	30	19000	278,29457	0,1072107	25,840045	0,00270038	9,06E-06	0,0189	0,0189	17029	7,1777903
3	325	30	19000	280,75586	0,1084788	25,853499	0,00271192	9,10E-06	0,0189	0,0189	15822	7,1815274
4	325	30	19000	290,43062	0,1141343	25,855306	0,00286976	9,63E-06	0,0189	0,0190	14264	7,1820294
5	325	30	19000	337,73516	0,0912139	25,871196	0,00278846	9,35E-06	0,0189	0,0189	16812	7,1864435
1	300	30	18000	280,69664	0,1086246	25,846174	0,00281301	9,43E-06	0,0189	0,0189	16423	7,1794929
2	300	30	18000	290,46109	0,1142447	25,84553	0,00287228	9,63E-06	0,0189	0,0189	14812	7,1793138
3	300	30	18000	291,85688	0,1148533	25,859378	0,00288498	9,68E-06	0,0189	0,0190	13647	7,1831606
4	300	30	18000	255,31169	0,132149	25,841796	0,00281666	9,45E-06	0,0190	0,0190	12531	7,1782766
5	300	30	18000	282,02326	0,1092088	25,855612	0,00282534	9,48E-06	0,0189	0,0190	15511	7,1821145
1	275	30	17000	291,02808	0,1144766	25,852854	0,00288226	9,67E-06	0,0189	0,0190	14242	7,1813483
2	275	30	17000	257,81549	0,1343196	25,830684	0,00278312	9,33E-06	0,0189	0,0190	12959	7,17519
3	275	30	17000	259,17523	0,1351822	25,842797	0,0027844	9,34E-06	0,0190	0,0190	11909	7,1785546
4	275	30	17000	230,74128	0,1490886	25,828673	0,00293415	9,84E-06	0,0190	0,0190	10783	7,1746313
5	275	30	17000	235,15257	0,1157838	25,860113	0,00288521	9,68E-06	0,0189	0,0190	13374	7,1833647
1	250	30	14000	254,64447	0,1317526	25,838952	0,00280586	9,41E-06	0,0190	0,0190	12998	7,1774868
2	250	30	14000	236,23264	0,15471	25,813715	0,00281011	9,43E-06	0,0190	0,0190	11056	7,1704763
3	250	30	14000	233,94501	0,1522646	25,827448	0,0029187	9,79E-06	0,0190	0,0190	10516	7,1742912
4	250	30	14000	238,51866	0,1567099	25,826935	0,00296807	9,95E-06	0,0190	0,0190	9656	7,1741485
5	250	30	14000	261,14032	0,1366312	25,843985	0,00294984	9,89E-06	0,0190	0,0190	11343	7,1788848
1	225	30	12000	260,53195	0,1361672	25,845291	0,00277457	9,31E-06	0,0190	0,0190	11436	7,1792475
2	225	30	12000	218,7041	0,1729364	25,798414	0,0028495	9,56E-06	0,0190	0,0190	9689	7,1662261
3	225	30	12000	220,39142	0,1747562	25,806766	0,00277162	9,30E-06	0,0190	0,0190	8683	7,1685462
4	225	30	12000	197,29063	0,1804866	25,796223	0,0027618	9,26E-06	0,0190	0,0190	8706	7,1656175
5	225	30	12000	207,9915	0,1607901	25,81658	0,00295652	9,92E-06	0,0190	0,0190	10068	7,1712722
1	200	30	11000	198,11806	0,1814146	25,788469	0,00281219	9,43E-06	0,0190	0,0190	9487	7,1634636
2	200	30	11000	185,97377	0,1960105	25,773531	0,00261088	8,76E-06	0,0190	0,0190	8279	7,1593143
3	200	30	11000	206,33487	0,1922416	25,787208	0,0026203	8,79E-06	0,0190	0,0190	7687	7,1631134
4	200	30	11000	183,38622	0,2218468	25,744415	0,00264792	8,88E-06	0,0190	0,0190	7001	7,1512264
5	200	30	11000	186,90908	0,1972551	25,773076	0,00266761	8,95E-06	0,0190	0,0190	8255	7,1591877
1	175	30	8000	180,99458	0,2177918	25,744607	0,00247407	8,30E-06	0,0190	0,0190	7753	7,1512797
2	175	30	8000	172,84921	0,2325916	25,727172	0,00262707	8,81E-06	0,0190	0,0190	6787	7,1464368
3	175	30	8000	170,73998	0,229048	25,737044	0,00264976	8,89E-06	0,0190	0,0190	6442	7,1491788
4	175	30	8000	160,03361	0,2614211	25,689167	0,00264045	8,86E-06	0,0190	0,0190	5850	7,1358797
5	175	30	8000	172,54712	0,2319928	25,728881	0,00242716	8,14E-06	0,0190	0,0190	6893	7,1469114
1	150	30	7000	151,62781	0,2678317	25,67342	0,00262088	8,79E-06	0,0190	0,0190	6336	7,1315056
2	150	30	7000	153,87527	0,2731882	25,668341	0,00260821	8,75E-06	0,0190	0,0190	5863	7,1300947
3	150	30	7000	155,15807	0,2762883	25,670892	0,002343	7,86E-06	0,0190	0,0190	5053	7,1308034
4	150	30	7000	140,30985	0,310135	25,617328	0,00238934	8,01E-06	0,0190	0,0190	4623	7,1159245
5	150	30	7000	148,15814	0,2839897	25,654458	0,00252834	8,48E-06	0,0190	0,0190	5456	7,1262383
1	125	30	6000	123,43278	0,3424211	25,557645	0,00235094	7,89E-06	0,0190	0,0190	4893	7,0993457
2	125	30	6000	131,95959	0,3293397	25,583414	0,00238767	8,01E-06	0,0190	0,0190	4588	7,106504
3	125	30	6000	135,75671	0,319345	25,59827	0,00234209	7,86E-06	0,0190	0,0190	4738	7,1106306
4	125	30	6000	117,08742	0,358591	25,535648	0,00234427	7,86E-06	0,0190	0,0190	4196	7,0932354
5	125	30	6000	118,13246	0,3623331	25,52947	0,00239063	8,02E-06	0,0190	0,0190	4216	7,0915194

1	100	30	4500	97,147043	0,4395586	25,396537	0,00224535	7,53E-06	0,0190	0,0190	3642	7,0545936
2	100	30	4500	103,44534	0,4232868	25,427353	0,00231689	7,77E-06	0,0190	0,0190	3512	7,0631537
3	100	30	4500	102,97117	0,4213007	25,429169	0,00232221	7,79E-06	0,0190	0,0190	3555	7,0636581
4	100	30	4500	96,262518	0,4650464	25,356896	0,00225403	7,56E-06	0,0190	0,0190	3022	7,0435821
5	100	30	4500	96,790732	0,4529027	25,37846	0,00225008	7,55E-06	0,0190	0,0190	3097	7,0495722
1	75	20	3000	73,132341	0,6257972	25,07522	0,00209696	7,03E-06	0,0190	0,0190	1972	6,9653388
2	75	20	3000	73,135053	0,6255928	25,076039	0,00208365	6,99E-06	0,0190	0,0190	1910	6,9655664
3	75	20	3000	78,731122	0,5792075	25,158847	0,00212825	7,14E-06	0,0190	0,0190	2092	6,9885687
4	75	20	3000	72,245483	0,6286705	25,069973	0,00206315	6,92E-06	0,0190	0,0190	1931	6,9638813
5	75	20	3000	72,029087	0,6380837	25,054956	0,00206192	6,92E-06	0,0190	0,0190	1771	6,95971
1	50	5	1000	50,033544	1,0122659	24,380359	0,00179732	6,03E-06	0,0190	0,0190	679	6,772322
2	50	5	1000	49,838097	1,0160885	24,373399	0,00179936	6,04E-06	0,0190	0,0190	675	6,7703886
3	50	5	1000	50,365794	1,0032566	24,39645	0,00180591	6,06E-06	0,0190	0,0190	708	6,7767915
4	50	5	1000	49,001333	1,0296015	24,348573	0,00179716	6,03E-06	0,0190	0,0190	689	6,7634924
5	50	5	1000	49,594199	1,0188521	24,368303	0,00179389	6,02E-06	0,0190	0,0190	683	6,768973
1	40	4	700	40,059482	1,2911505	23,873048	0,00163409	5,48E-06	0,0190	0,0190	463	6,6314022
2	40	4	700	39,803263	1,3019351	23,853438	0,00162881	5,46E-06	0,0190	0,0190	451	6,6259551
3	40	4	700	40,067326	1,284571	23,884249	0,00163976	5,50E-06	0,0190	0,0190	492	6,6345135
4	40	4	700	39,566092	1,3067747	23,844452	0,00163036	5,47E-06	0,0190	0,0190	464	6,623459
5	40	4	700	39,73257	1,2995532	23,857474	0,00163349	5,48E-06	0,0190	0,0190	472	6,6270761
1	30	4	400	29,964943	1,7580727	23,017063	0,00141619	4,75E-06	0,0190	0,0190	303	6,3936285
2	29	4	400	28,946293	1,8203899	22,90144	0,00140194	4,70E-06	0,0190	0,0190	290	6,3615112
3	28	4	400	27,938903	1,8889067	22,774302	0,00136928	4,59E-06	0,0190	0,0190	275	6,3261949
4	27	4	400	26,848011	1,9682466	22,626447	0,00133027	4,46E-06	0,0190	0,0190	266	6,2851243
5	26	4	400	25,901881	2,0422849	22,487834	0,00130807	4,39E-06	0,0190	0,0190	253	6,2466205
1	25	1	250	24,978797	2,176905	22,242259	0,0012562	4,21E-06	0,0190	0,0190	181	6,1784053
2	24	1	250	23,942967	2,2743766	22,058574	0,00120873	4,05E-06	0,0190	0,0190	169	6,1273817
3	23	1	250	22,952799	2,3797746	21,85972	0,00118134	3,96E-06	0,0190	0,0190	157	6,0721444
4	22	1	200	21,977074	2,4905508	21,648795	0,00115025	3,86E-06	0,0190	0,0190	146	6,0135541
5	21	1	200	20,982354	2,6140244	21,41183	0,00110555	3,71E-06	0,0190	0,0190	135	5,94777307
1	20	1	180	19,966751	2,7501785	21,147369	0,00105869	3,55E-06	0,0190	0,0190	124	5,8742692
2	19	1	160	18,985037	2,8940495	20,864288	0,00100396	3,37E-06	0,0190	0,0190	114	5,7956356
3	18	1	140	17,982529	3,0521711	20,547679	0,00095274	3,20E-06	0,0190	0,0190	105	5,7076885
4	17	1	100	16,999147	3,2251499	20,194909	0,00090503	3,04E-06	0,0190	0,0190	96	5,6096969
5	16	1	100	16,008464	3,4156283	19,797107	0,0008573	2,88E-06	0,0190	0,0190	87	5,4991963
1	15	1	90	15,013306	3,6226282	19,350185	0,00080331	2,69E-06	0,0190	0,0190	79	5,3750514
2	14	1	80	13,996124	3,8523527	18,833525	0,0007414	2,49E-06	0,0190	0,0190	71	5,2315348
3	13	1	70	13,004862	4,0965997	18,254508	0,000684	2,29E-06	0,0190	0,0190	63	5,0706966
4	12	1	60	12,009431	4,3587626	17,587929	0,00061753	2,07E-06	0,0190	0,0190	56	4,8855358
5	11	1	60	11,010851	4,6319172	16,821159	0,00054948	1,84E-06	0,0190	0,0190	50	4,6725442